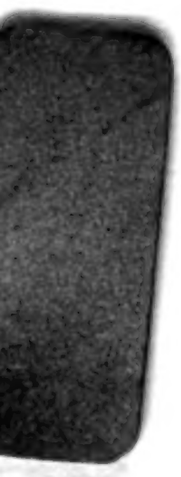
Digitized by Google

Chem. 210 k
-2



Digitized by Google

<36622212880011

<36622212880011

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

786 2.

Digitized by Google

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

Digitized by Google

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Zweiter Band.

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1842.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

C.

Cacao. (Cacaobohne.) Der Cacao ist der Samen von Theobroma Cacao L. eines südamerikanischen Baumes aus der Familie der Byttneriaceen. Nach Lampadius machen die Schalen 11,3 Proc. von dem Gewichte des Cacao aus, während er in den Kernen folgende Bestandtheile fand: Oel 53,10, Pflanzeneiweifs 16,70, Stärke 10,91, Gummi 7,75, rothen Farbstoff 2,01, Pflanzenfaser 0,90, Wasser 5,28. Die Asche beträgt 2 Proc. und besteht aus phosphorsaurem Kalk. Wegen des Gehaltes an Oel, Eiweifs und Stärke geben die Cacaobohnen ein ebenso nahrhaftes als angenehmes Nahrungsmittel, bekannt unter dem Namen der Chokolade. Dieselbe wird bereitet, indem der von den Schalen befreite Cacao unter Erwärmen höchst fein zerrieben und mit Zucker und feinen Gewürzen vermischt wird. — Ganz neuerlich hat Woskresensky in den Cacaobohnen auch einen krystallisirbaren stickstoffhaltigen Körper entdeckt. Er hat ihn Theobromin genannt (s. d. Artikel).

S.

Cacaobutter. (Cacaoöl; Cacaofett; Butyrum Cacao.) Das feste Oel des Cacao (s. oben) wird gewonnen, indem die von den Schalen befreiten Bohnen unter Erwärmen sehr fein zerrieben, mit dem Zehnfachen ihres Gewichts von kochendem Wasser vermischt und zwischen erwärmten, verzinnten Eisenplatten ausgepresst werden. Das unreine Oel scheidet sich nach dem Erkalten von dem Wasser und wird durch Absetzen und Filtriren in der Wärme gereinigt.

Die Cacaobutter ist wenig gefärbt, gelblich, von dem milden, angenehmen Geruch und Geschmack der Bohnen. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol lässt sie sich leicht vollkommen reinigen und erscheint alsdann farblos und ohne Geruch. Sie besitzt die Festigkeit des Talgs, schmilzt, nach den älteren Angaben bei + 50°, während neuere Beobachter (Pelouze, Stenhouse) den Schmelzpunkt bei + 29° bis 30° angeben. Das specif. Gew. der Cacaobutter ist 0,91. Nach Boussingault, welcher Cacaobutter aus frischen Bohnen untersuchte, besteht dieselbe aus: Kohlenstoff 0,766, Wasserstoff 0,119, Sauerstoff 0,115.

Wegen ihrer ausgezeichneten Unveränderlichkeit (man fand sie nach 17 Jahren noch nicht ranzig), eignet sich die Cacaobutter vorzugsweise zu Präparaten, bei welchen das Ranzigwerden vermieden werden soll.

Die Zersetzungsproducte der Cacaobutter durch die Verseifung sind von Stenhouse untersucht worden. Er fand, dass die dabei gebildete Säure gröfstentheils aus Talgsäure besteht, wie die von ihm angestellte Analyse der abgeschiedenen Säure beweist. Aufserdem scheint sich noch Margarinsäure zu bilden. Die kaum merkliche Quantität von Fettsäure, welche die Cacaobutter bei der Destillation liefert, zeigt, dass die Cacaobutter Oelsäure nur in unbeträchtlicher Menge enthalten kann. *S.*

Digitized by Google

Cacaoroth. Das Cacaoroth ist der von Lampadius in der Analyse des Cacao angeführte, 2,01 Proc. desselben betragende, rothe Farbstoff. Er wird erhalten, indem das alkoholische Extract des Cacao mit Wasser behandelt und die Lösung verdunstet wird. Das Cacaoroth besitzt eine karmoisinrothe Farbe, ist unlöslich in Aether, wird von Alkalien blau gefärbt und aus der Auflösung durch essigsaures Bleioxyd blau, durch Zinnchlorür lilafarbig gefällt. Es ist vielleicht dieselbe Substanz, die Schrader als eigenthümlichen, rothbraunen Extractivstoff des Cacao beschreibt, der mit dem des Caffees viel Aehnlichkeit besitzen und wie dieser durch Eisensalze mit grüner Farbe gefällt werden soll. — *S.*

Cacholong, ein aus amorpher Kieselsäure bestehendes, opalartiges Mineral, welches in seiner äufsern Gestalt und der Art seines Vorkommens dem Chalcedon nahe steht, der es auch zuweilen begleitet. Es ist von bläulich, röthlich oder gelblich weifser Farbe, und wird, geschliffen, wie die übrigen Quarz- und Opalarten benutzt. *R.*

Cactin. — Aus den Blüthen von Cactus speciosus erhielt Vogel durch Ausziehen mit schwachem Alkohol 30 Proc. einer carminrothen, in Aether und Alkohol unlöslichen, färbenden Materie. Nach Behandlung der Blumenblätter mit dem Weingeist zog ein Gemenge von Aether und Alkohol 5 — 10 Proc. einer scharlachrothen Materie aus. Beide Farbstoffe sind in Wasser löslich. (*Journ. de pharm. Bd. XXII., p.* 664.) *Wl.*

Cadet's Flüssigkeit s. Kakodyl.

Cadmia. Der Name, welchen die Griechen dem Zink beilegten, zu Ehren des Cadmus, der sie mit diesem Metall bekannt machte. *S.*

Cadmia fornacum (*Tutia alexandrina;* Ofenbruch) heifst in den Apotheken eine unreine zusammengesinterte Art von Zinkoxyd, welche beim Schmelzen der Zinkerze und beim Messingbrennen sich an den Wänden der Oefen ansetzt. Dasselbe enthält häufig Kadmium, welches auch darin zuerst aufgefunden wurde und daher seinen Namen erhalten hat. *S.*

Cadmia fossilis. Der lateinische Name des Galmey's, des gewöhnlichen Zinkerzes. *S.*

Cadmium s. Kadmium.

Cäment, römisches C., hydraulischer Kalk, hydraulischer Mörtel. — Es giebt Kalksteinarten, welche, nachdem sie gebrannt worden sind, sich mit Wasser nicht oder nur unbedeutend erhitzen, sich nicht löschen, nicht damit zerfallen, die aber, wenn sie im gebrannten und fein gepulverten Zustande mit Wasser zu einem Brei angerührt werden, eine Masse geben, die bald anfängt, zu erhärten, und die zuletzt, wenn man sie längere Zeit unter Wasser liegen lässt, eine steinartige Festigkeit annimmt. Eine solche, nach dem Brennen unter Wasser erhärtende, Kalkmasse nennt man Cäment oder hydraulischen Kalk.

Das Wort Cäment wird aber auch häufig in einem andern Sinne gebraucht. Man weifs nämlich schon längst, dass man eine ähnliche, unter Wasser erhärtende Masse bekommt, wenn man gewöhnlichen, gelöschten Kalk (Kalkhydrat) mit gewissen kieselerdehaltigen Mineralsubstanzen in Pulverform innig vermischt. Solche cämentbildende Substanzen pflegt man ebenfalls Cäment zu nennen. Wir werden in dem Fol-

Digitized by Google

genden unter Cäment stets die unter Wasser erhärtende Kalkmasse verstehen, sey sie erhalten durch Brennen von natürlichen Cäment-Kalksteinen, oder durch Zusammensetzung aus Kalkhydrat und cämentbildenden Mineralsubstanzen.

Das Cäment ist für die Baukunst ein höchst wichtiger Gegenstand. Wegen seiner Eigenschaft, in Wasser nicht zu erweichen, sondern im Gegentheil zu einer steinartigen, für Wasser undurchdringlichen Masse zu erhärten, dient es allgemein als Mörtel zu allen Mauerungen unter Wasser; es ist für die Aufführung von Wasserbauten der verschiedensten Art, für Kanäle, Brückenfundamente, Gussmauern etc. ganz unentbehrlich geworden, abgesehen von den vielen anderen nützlichen Anwendungen, die man davon in allen den Fällen machen kann, wo man überhaupt eine der Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit widerstehende Bekleidung oder Verkittung nöthig hat. Auch ist seine Darstellung schon längst der Gegenstand der sorgfältigsten technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen, und seine Fabrikation hat sich gegenwärtig zu einem wichtigen Zweig der Industrie erhoben.

Die ausführlichsten Untersuchungen über die Natur des Cäments sind in Frankreich von Vicat, in Deutschland von J. N. Fuchs angestellt worden. Dem Letztern verdankt man die eigentliche Aufklärung über die chemische Natur desselben*).

Die wesentlichen Bestandtheile eines jeden Cäments vor der Behandlung mit Wasser sind kaustische Kalkerde und Kieselerde. Die Ursache des Erhärtens unter dem Einfluss von Wasser ist sehr einfach, sie besteht in der Hauptsache in einer auf dem nassen Wege vor sich gehenden chemischen Vereinigung der Kalkerde und der Kieselerde unter gleichzeitiger chemischer Bindung von Wasser, sie besteht also in der Bildung eines wasserhaltigen Kalkerde-Silicats. Ohne Kieselerde kann kein Cäment entstehen, Kieselerde ist der nothwendige Bestandtheil eines jeden Kalksteins, der Cäment bildet, oder einer jeden mit Kalk Cäment bildenden Mineralsubstanz.

Solche kieselerdehaltige Mineralien, welche mit Kalk Cäment bilden, können dabei andere Basen enthalten, wie namentlich Thonerde und Talkerde, ohne dass diese die Cämentbildung verhindern, im Gegentheil, sie befördern sie in den meisten Fällen offenbar durch Bildung von Doppelsilicaten, wie denn auch andrerseits ein talkerdehaltiger Kalkstein (Dolomit) vortrefflich zur Cämentbildung geeignet ist.

Ein gewisser Zustand der Kieselerde ist bei der Cämentbildung nothwendige Bedingung. Sie muss sich in dem Zustande befinden, in welchem sie in denjenigen Silicaten enthalten ist, die bei der Zersetzung mit Säuren gelatiniren. In diesen Zustand wird sie versetzt, wo sie sich nicht ursprünglich darin befindet, wenn man gewisse Silicate für sich einer sehr heftigen Hitze aussetzt, oder wenn man irgend ein Silicat mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, namentlich Kalkerde, glüht. Die Silicate, wenn sie vorher nicht durch Säuren zersetzbar waren, lassen sich dann leicht dadurch aufschliefsen unter Abscheidung der Kieselerde in gelatinöser Form.

Wird so erhaltene oder durch Salmiak aus einer Lösung in Alkali gefällte Kieselerde nach dem Trocknen mit Kalkhydrat und Wasser zu

---

*) Dingler's polytechn. Journal, Bd. 49. p. 271. Auch in Poggend. Annalen Bd. 27. p. 591.

Digitized by Google

einer steifen Masse innig vermischt und in Wasser gelegt, so geht allmählig die Vereinigung zu einem Silicat vor sich, die Masse erhärtet wie Cäment, und bildet nachher bei der Zersetzung mit Salzsäure eine ausgezeichnete Gallerte.

Hat man dagegen solche Kieselerde geglüht oder nimmt man Pulver von Bergkrystall, Quarz oder Sand und vermischt sie mit Kalkhydrat, so findet keine Vereinigung statt, es bildet sich durchaus keine cämentartige Masse, wie fein gerieben auch die Kieselerde gewesen seyn mag. Glüht man aber das Quarzpulver heftig mit Kalk, so bildet nachher die pulverisirte Masse mit Kalk Cäment.

Eben so verschieden verhalten sich die als Mineralien vorkommenden Silicate. Der Feldspath (kieselsaures Thonerde-Kali), der Thon (kieselsaure Thonerde), sie bilden mit Kalkhydrat kein Cäment. Werden sie aber einer heftigen Hitze ausgesetzt, besonders in Vermischung mit etwas Kalk, so geben sie nachher Cäment. Aehnlich dem gebrannten Thone verhalten sich ohne Vorbereitung die ähnlich zusammengesetzten vulkanischen Silicatmassen, Trass und Puzzuolane, welche in Folge ihrer Entstehung die Kieselerde in dem gelatinirenden Zustande enthalten.

Enthalten die zur Cämentbereitung dienenden Materialien Kali oder Natron, wie es z. B. bei den Feldspathen, den meisten Thonarten etc. der Fall ist, so wird ein grofser Theil des Alkalis während des Erhärtens unter dem Wasser ausgeschieden und löst sich im Wasser auf, indem Kalkerde an seine Stelle tritt und sich mit der Kieselerde verbindet.

Es ist natürlich, dass bei der Cämentbildung das Quantitative von wesentlichem Einfluss seyn müsse. Da sie offenbar auf der Bildung bestimmter proportionirter Verbindungen beruht, so muss zur Entstehung eines richtigen Cäments wenigstens ein ungefähres, bestimmtes relatives Verhältniss zwischen Kieselerde und Base oder Basen vorausgesetzt, es darf, wie die Erfahrung gezeigt hat, besonders die Kieselerde nicht über einen gewissen Punkt mit Kalk gesättigt werden. Uebrigens bleibt noch näher zu ermitteln übrig, welche quantitative Zusammensetzung eigentlich die, wie es scheint zeolithartige, Verbindung hat, die im Cäment entsteht, und die bis jetzt noch nicht rein und isolirt dargestellt worden ist.

Man hat das Erhärten des Cäments wie das Erhärten des gebrannten Gypses zu erklären gesucht, nämlich dadurch, dass ein schon vorhandenes Silicat Krystall-Wasser binde. Allein diese Erklärung wäre unanwendbar in allen den Fällen, wo Cäment aus reinem Kalkhydrat durch Zumischung von Kieselerde oder Silicaten entsteht, wo also die Silicat-Bildung offenbar erst unter dem Einflusse des Wassers vor sich geht. Uebrigens kann man zugeben, dass an der, besonders mit der Zeit so sehr zunehmenden bindenden Eigenschaft des Cäments auch die Kohlensäure der Luft und des Wassers einigen Antheil habe, indem sie das überschüssig beigemischte Kalkhydrat allmählig in harten kohlensauren Kalk umwandelt.

Was die technische Bereitung des Cäments betrifft, so geschieht sie, wie bereits oben angedeutet wurde, auf zweierlei Weise, nämlich entweder ganz einfach durch Brennen eines thonhaltigen Kalksteins (natürlichen hydraulischen Kalks), oder durch Vermischen von gewöhnlichem Kalkhydrat mit gewissen Silicaten (künstliche Cämente oder hydraulische Mörtel).

1) Natürliches Cäment. Das erste Cäment dieser Art kam zu

Ende des vorigen Jahrhunderts unter dem Namen Romain Cement aus London in den Handel. Noch jetzt wird es daselbst in grofser Quantität und von vorzüglicher Güte fabricirt. Man weifs nun, dass es durch Brennen von einem, in einzelnen Nieren an der Themse und am Meeresgestade vorkommenden, sehr dichten Kalkstein, der aus dem Thon der Tertiär-Formationen herstammt, gemacht wird. Aehnliche Kalksteine fand man nachher überhaupt in den Tertiär-Formationen auch anderer Länder und an vielen Orten. Sie gehören im Allgemeinen zu der Art von Gestein, das man Kalkmergel zu nennen pflegt. Es ist ein dichter Kalkstein von theils bläulicher, theils gelblicher Farbe. Er ist zu dem gewöhnlichen Kalkbrennen untauglich, weil er sich in dem stärkern Kalkofen-Feuer todt brennt, d. h. nach dem Brennen nicht löschen lässt. Er ist im Wesentlichen ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon, welcher letztere bei den besten Cämentsteinen ungefähr ¼ vom Ganzen ausmacht. Gewöhnlich enthält er aufserdem mehr oder weniger kohlensaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Talkerde, und oft liefern gerade die talkerdehaltigen die besten Cämente. Uebrigens hat man mitunter Kalksteine gefunden, die bei der Analyse das zur Cämentbildung richtige Verhältniss von Thonerde und Kieselerde gegeben haben sollen, und dennoch zur Cämentbereitung untauglich waren. Dies kann darin seinen Grund haben, dass solche Kalksteine nicht aus einem homogenen Gemenge, sondern aus abwechselnden Lagen von Thon und Kalk bestehen, oder dass der gröfsere Theil der Kieselerde in Form von Sand darin enthalten ist.

Das Brennen der Cämentsteine geschieht in ganz ähnlichen Oefen, wie sie zu dem gewöhnlichen Kalkbrennen angewendet werden. Aber diese Operation ist hier mit der gröfsten Umsicht zu leiten, denn von dem richtigen Feuersgrad hängt gröfstentheils die Güte des Products ab. Im Allgemeinen geschieht das Brennen bei einer mäfsigen Rothglühhitze, deren Grad und Dauer sich aber nach der ungleichen Natur der Steine richten muss und nur durch Proben gefunden werden kann. Ist die Hitze zu schwach, so wird die Kohlensäure nicht gehörig ausgetrieben, der Kalk wird nicht in den verbindungsfähigen Zustand versetzt, er wirkt nicht zersetzend, nicht aufschliefsend auf das Thonerde-Silicat; ist sie zu stark, so gehen die Bestandtheile des letztern mit dem Kalk andere Arten von Verbindungen ein, auf die das Wasser nicht wirkt.

Die gebrannten Steine werden unter einem Pochwerk gepulvert oder unter vertikal laufenden Mühlsteinen gemahlen, das Pulver wird gesiebt und in luftdichten Tonnen aufbewahrt. Es bildet gewöhnlich ein gelbliches oder bräunliches feines Pulver, gefärbt durch Eisenoxyd. Ein gutes Cäment, wenn es mit Wasser zu einem Brei angerührt wird, fängt schon nach wenigen Minuten an zu erhärten, ohne merklich an Volum zuzunehmen, und bildet mit der Zeit, besonders unter Wasser, einen wahren Stein. Es wird so fest, dass zwei damit zusammengekittete Steine, nach monatelangem Verweilen in Wasser, eher zu zerbrechen als von einander zu trennen sind. Ein auf die Masse gleichzeitig ausgeübter Druck, wodurch die Theilchen einander mehr genähert werden, befördert die bindende und erhärtende Eigenschaft des Cäments wesentlich. Bei Mauerungen wird er gewöhnlich durch das Gewicht der auf einander liegenden Steinmassen von selbst hervorgebracht. Es versteht sich, dass ungleiche Cämentsteine Cäment von sehr ungleicher Güte geben können. Je nach seinen Anwendungen wird es entweder unvermischt

für sich, oder, wie der gewöhnliche Mörtel, mit einer gewissen, oft b deutend grofsen Menge von Sand vermengt angewendet. Sein Gebrau erfordert Uebung und Kenntniss von Seiten des Arbeiters; es muss ste nur in kleinen Mengen auf einmal angemacht und auf die vorher nassg machten Gegenstände rasch aufgetragen werden; es muss dies geschehe ehe es zu erhärten anfängt. Darum muss auch der Sand vor der Z mischung des Wassers zugesetzt werden.

2) Künstliche Cämente oder hydraulische Mörte Diese Art war schon den Römern bekannt; sie machten sie aus gewöh lichem gelöschten Kalk und Puzzuolane, einem vulkanischen Produ aus der Gegend zwischen Rom und Neapel, namentlich bei Puzzuol Es kommt auch in anderen Ländern in der Nähe verloschener Vulkan vor, wie z. B. in der Auvergne, und ist noch jetzt eines der besten M terialien zur Cämentbereitung. Es ist ein aus zertrümmerten Eruption producten zusammengekitteter vulkanischer Tuff, dessen wesentlichst Bestandtheile Thonerde-Silicate sind. Das zweite zur Cämentbereitun geeignetste und am häufigsten dazu angewandte Material ist der Trass ebenfalls ein, besonders aus Bimssteinstücken bestehendes, ähnlich zu sammengesetztes, poröses Conglomerat, welches sich als Product verlo schener Vulcane, wie namentlich am Rhein bei Andernach etc. häufi findet. Puzzuolane und Trass werden fein gemahlen und im Allgeme nen auf 2 Thle. mit 1 Thl. Kalkhydrat und 1 Thl. Sand vermischt, we ches Gemenge dann zu Cäment erhärtet. Aehnlich gute Cämente kön nen erhalten werden aus Kalkhydrat und gemahlenen Hohofenschla cken, sehr stark gebrannten Ziegel- und Töpferwaaren-Scher ben u. s. w. Bei Paris wird in einer sehr ausgedehnten Fabrik ei Cäment auf die Weise gemacht, dass Kreide und Thon (4 Thle. auf Thl. dem Maafs nach) unter senkrecht auf einer Fläche laufenden Mühl steinen mit Wasser zu einer homogenen Masse innig vermischt werden die dann in Stücke geformt, getrocknet, in Kalköfen gebrannt und nach her wieder gemahlen wird. *Wr.*

Anhang zu Cäment.

1) Mastic-Cäment (*pierre artificielle*) hat man eine Mass genannt, welche in England, Frankreich und Belgien gleichsam als ei künstlicher Sandstein, zu Bauten, zu architectonischen Verzierungen selbst zur Anfertigung von Statuen und anderen Kunstwerken in An wendung gekommen ist. Heeren hat dieses Cäment chemisch unter sucht, und seine Darstellung beschrieben *). Es ist nämlich eine Mischun von Sand, Kalkstein und etwas Bleiglätte, welche mit Leinöl angemacht und so verarbeitet wird. Frisch bereitet hat sie wenig Zusammenhang nach 24 bis 48 Stunden erhärtet sie jedoch schon, nach einigen Woche erlangt sie die Festigkeit des gewöhnlichen Sandsteins, und nach Verlau eines halben Jahres, oft schon früher, ist sie so hart geworden, dass si am Stahl Funken giebt.

Das Bindemittel in diesem Cäment ist ohne Zweifel die Verbindun des Bleioxyds mit dem Oel, welches schon an und für sich an der Luf trocknet. Sie durchdringt das Gemenge von Sand und Kalkstein seh gleichförmig und verkittet die einzelnen Körnchen desselben. Der Kalk-

*) Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbevereins, 14te Lieferung.

stein ist eigentlich nicht unbedingt nothwendig, allein das feine Pulver desselben füllt die Zwischenräume zwischen den Sandkörnern aus, daher ein blofs mit Sand bereitetes Cäment sehr porös ist. Anstatt des Kalksteins kann man sich aber, nach Heeren's Versuchen, mit dem besten Erfolge des beim Bearbeiten von Sandstein abfallenden Staubes bedienen. Was das Verhältniss der Substanzen anbetrifft, so ergab die Analyse eines englischen Mastic-Cäments, wie es in Hamburg verbraucht wird: 35 Proc. Sand, 62 Proc. Kalkstein und 3 Proc. Bleiglätte. Bei Versuchen, dieses Cäment nachzumachen, fand Heeren, dass eine Abänderung der Mengenverhältnisse dieser Substanzen auf die Qualität des Products von keinem grofsen Einfluss ist; zu viel Kalkstein vermindert die Härte, zu wenig bewirkt Porosität. Die härteste, feinste und schönste Masse gab ein Gemenge von blofsem Sandsteinpulver mit 10 bis 12 Proc. Bleiglätte, wiewohl dasselbe für die Anwendung im Grofsen zu theuer seyn würde.

Auf 100 Thle. einer solchen Mischung kommen etwa 7 Thle. Leinöl, welches je älter, um so besser ist, daher Leinölfirniss sich am besten dazu eignet. Man mengt das Ganze recht sorgfältig, wobei es die Consistenz eines feuchten Sandes annimmt. Vor der weitern Anwendung wird es in Formen eingestampft oder gepresst, wodurch sich sein Zusammenhang vermehrt, so dass es sich leichter verarbeiten lässt. Flächen, welche man mit diesem Cäment bekleiden will, müssen zuvor gereinigt und mit Leinöl oder Leinölfirniss überstrichen werden. Auch zum Ausfugen oder Ergänzen abgestofsener Stellen hat man sich dieser Mischung mit dem besten Erfolge bedient, und ihre Fähigkeit, den Zutritt des Wassers abzuhalten, welche aufserordentlich grofs ist, macht sie um so schätzbarer.

2) Asphalt-Cäment, Asphaltkitt (*Mastic bitumineux*), eine in neuerer Zeit besonders in Frankreich als ein wasserdichtes Material zur Herstellung von Trottoirs, zur Bedeckung von Terrassen und Dächern, zum Auskleiden von Wasserreservoirs u. s. w. in Anwendung gekommene Masse. Es kommt nämlich an mehren Orten, z. B. zu Seyssel im Departement de l'Ain und zu Lobsann im Departement des Niederrheins, ein von Asphalt durchdrungener Kalkstein vor, welchen man trocknet, pulvert und in einem Kessel heifs macht, worauf ihm $\frac{1}{5}$ seines Gewichts an reinem Asphalt hinzugesetzt, und das gleichförmige Gemenge in Formen gegossen wird, worauf es in den Handel kommt. Bei der Anwendung dieses Cäments wird es durch Erwärmen flüssig gemacht, und mit grobkörnigem Sand vermischt, so dass sich das Ganze auf die zu bedeckende Fläche ausgiefsen lässt. Auch in Deutschland hat man von diesem Cäment Anwendung gemacht, wiewohl neuerlich dem Asphalt häufig Steinkohlentheer substituirt worden ist. *R.*

Cämentation, Cämentiren. Man versteht hierunter den Vorgang, wo unter dem Einfluss einer höhern Temperatur ein fester Körper einen andern festen, ohne dass einer von ihnen liquid oder gasförmig wird, so durchdringt, dass eine chemische Vereinigung oder Einwirkung vor sich geht. Diese Art der Vereinigung ist bis jetzt hauptsächlich bei der Bildung des Kohlenstoff-Eisens beobachtet worden, namentlich bei der Art der Bildung des Stahls, wobei Stabeisen längere Zeit zwischen Kohlenpulver geglüht und dabei durch seine ganze Masse hindurch von Kohle durchdrungen wird. Die Erklärung des Vorgangs

siehe bei Cämentstahl. Beim Platin, Iridium und Palladium hat m ein ähnliches Verhalten zur Kohle beobachtet, so wie auch die Bildu des Silicium-Platins, durch Glühen von Platin zwischen einem Gemen von Kieselerde und Kohle, hierher zu gehören scheint.

Man hat aber den Begriff von Cämentation auch auf die Fälle au gedehnt, wo leicht reducirbare Metalloxyde durch ihre ganze Masse hi durch und ohne dass nothwendig Schmelzung stattfindet, dadurch red cirt werden, dass man sie, äufserlich mit Kohle umgeben, also nur a der Oberfläche ihrer Masse mit Kohle in Berührung, einer angemessen hohen Temperatur aussetzt. Eisenoxyd und Nickeloxyd z. B., in eine mit Kohle ausgefütterten bedeckten Tiegel (siehe Kohlentiegel) der Weif glühhitze ausgesetzt, werden, ohne weitere innere Beimischung von Koh und ohne zu schmelzen, vollständig zu Metall reducirt. Die Ursache di ser Wirkung ist vielleicht zum Theil dieselbe, wie bei der Stahlbildun zum Theil kann sie von dem Kohlenoxydgas abhängen, welches thei auf Kosten der in der porösen Kohle eingeschlossenen Luft, theils a Kosten des mit der Kohle in unmittelbarer Berührung befindlichen Oxy gebildet wird und nun schichtweise die übrige Oxydmasse reducirt un sich dabei in Kohlensäure verwandelt, die mit der glühenden Kohlen masse in Berührung wieder zu Kohlenoxyd zurückgeführt wird und s fortwirkt. Man hat sich durch Versuche überzeugt, dass es jedenfal nicht das Kohlenoxydgas des Feuers ist, welches etwa hierbei die Re ductionsgefäfse durchdringt und die Reduction bewirkt. *Wr.*

Cämentkupfer. In Gruben, welche Kupferkies, Kupferglan oder andere Schwefelverbindungen des Kupfers enthalten, bildet sic theils durch Oxydation an der Luft, theils in Folge des Feuersetzen welches zur leichtern Gewinnung der Erze in Anwendung kommt, un welches gleichsam ein Röstprocess ist, schwefelsaures Kupferoxyd, natür lich neben anderen schwefelsauren Salzen (von Eisenoxydul, Zinkoxy u. s. w.). Die Grubenwasser lösen diese Salze auf, und heifsen da, w dieses stattfindet, Cämentwasser. Dergleichen kommen in vielen Ge genden vor, z. B. im Rammelsberg bei Goslar, in dem Zinnstock von Al tenberg im Erzgebirge, zu Neusohl und Schmöllnitz in Ungarn, zu Fah lun in Schweden, auf der Insel Anglesea, u. s. w.

Den Kupfergehalt dieser Grubenwasser scheidet man nun durc hineingelegtes Stabeisen (alte eiserne Geräthschaften, Ketten, Stangen etc.) welches man hineinlegt, wobei es sich mit Kupfer bekleidet, währen sich eine äquivalente Menge Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul auflöst Das auf diese Weise beiläufig gewonnene Kupfer führt den Namen Cä mentkupfer. Eine andere Art seiner Gewinnung besteht darin, das man die Mutterlauge von gerösteten Kupfersteinen auf gleiche Art mi Eisen behandelt, wie dies im Mansfeldischen geschieht, wo man sich zu Fällung der gerösteten Eisensauen bedient. Das bei galvanoplastische Arbeiten erhaltene Kupfer ist gleichfalls Cämentkupfer.

Was die Form betrifft, in welcher sich das Metall bei diesem Pro cesse niederschlägt, so sind es bald feste, dichte Bleche oder Platten bald dendritische, trauben- und haarförmige Gestalten; selten sind di Massen aus kleinen unterscheidbaren Krystallen, Octaëdern und Wür feln zusammengesetzt.

Das Cämentkupfer wird theils für sich gar gemacht, theils bei de Schwarzkupferarbeit dem Garrost hinzugesetzt.

Zuweilen bildet sich Cämentkupfer beim Krystallisiren von Kupfervitriollaugen, wobei es sich in schwammähnlichen Massen absetzt, ohne dass Eisen zugegen ist. Diese Erscheinung beruht auf einem Gehalte der Lauge an schwefelsaurem Kupferoxydul, welches sich allmählig in schwefelsaures Kupferoxyd und Kupfer zerlegt. *R.*

Cämentstahl nennt man die Stahlart, welche durch längeres Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver erhalten wird, wobei das Eisen, ohne flüssig zu werden, diejenige Menge von Kohlenstoff aufnimmt, wodurch es die Eigenschaften des Stahls erlangt.

Zur Darstellung von Cämentstahl bedient man sich eines harten körnigen Stabeisens, in Form von Stäben von 1¼ bis 2 Zoll Breite und höchstens ⅝ Zoll Dicke. Ihre Länge richtet sich nach der der Cämentirkästen, welche 8 bis 15 Fufs lang, 26 bis 36 Zoll breit und ebenso hoch sind. Sie bestehen aus feuerfestem Thon, und ruhen auf untergesetzten Steinen, so dass sie sowohl unten als auf allen Seiten vom Feuer umspült werden können. Sie stehen in viereckigen Oefen mit flachem Gewölbe, welche den Glasöfen ähnlich sind, und deren Zug durch Oeffnungen im Gewölbe regulirt wird. Als Brennmaterial bedient man sich des Holzes, der Holz- oder Steinkohlen, welche auf einen Rost geworfen werden. Den Boden der erwähnten Cämentirkästen bedeckt man zunächst mit einer 2 Zoll hohen Schicht von Cämentirpulver, d. h. einem Gemenge von Kohlenpulver und 1/10 Asche und etwas Kochsalz, legt dann die Stäbe, ohne wechselseitige Berührung und ohne Berührung der Seitenwände des Kastens, hinein, bedeckt sie ½ bis ¾ Zoll hoch mit einer Schicht Cämentirpulver, legt wieder Stäbe darauf, und verfährt so weiter, bis auf 6 Zoll vom Rande des Kastens, worauf man diesen Raum mit schon gebrauchtem Cämentirpulver ausfüllt und das Ganze entweder mit Sand bedeckt, oder mit feuerfesten Steinen luftdicht verschliefst. Der Ofen wird allmählig erwärmt, so dass er erst nach einigen Tagen die zum Cämentiren nöthige Temperatur erlangt, welche man möglichst gleichförmig so lange (4 bis 10 Tage) fortsetzt, bis eine durch besondere Oeffnungen herausgenommene Probe ganz und gar in Stahl verwandelt ist. Es kommt bei diesem Verfahren auf einen möglichst gleichförmigen Gang der Operation an, daher Kästen von zu grofsen Dimensionen leicht einen ungleichförmigen Stahl geben. Nach hinlänglicher Abkühlung nimmt man die Stäbe heraus.

Sie haben ihre Beschaffenheit nun sehr verändert, sind mit Blasen bedeckt, wie wenn sich in ihrer Masse ein Gas gebildet hätte, und haben ihr Gewicht um ⅓ bis ½ Proc. vermehrt, so wie sich auch ihr Volumen vergröfsert hat. Um dem so gebildeten Stahle eine gleichförmigere Beschaffenheit zu ertheilen, wird er raffinirt, d. h. die Stäbe werden zu je 6 bis 8 zusammengeschweifst, ausgeschmiedet und diese Operation mehrfach wiederholt, oder er wird in Tiegeln geschmolzen (Gussstahl).

In England hat M'Intosh den Versuch gemacht, Stabeisen, welches in eisernen, mit feuerfestem Thon ausgekleideten Röhren liegt, durch Glühen in Steinkohlengas in Stahl zu verwandeln, wobei die durch die Hitze aus dem Gas auf das Eisen abgesetzte Kohle die Stahlbildung bewirkte.

In einigen Fällen bezweckt man nur eine oberflächliche Cämentation des Eisens. So werden manche Eisenwaaren durch Glühen in Cämen-

tirpulver oder in Kohle allein, wozu man sich besonders der Thierkohle bedient, auf der Oberfläche in Stahl verwandelt, um ihnen eine gröfsere Härte zu geben, und dies Verfahren, welches älter ist, als die Kunst der Cämentstahlbereitung, scheint erst auf letztere geführt zu haben.

Der Vorgang bei der Cämentstahl-Bildung ist noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt. Die am nächsten liegende und bis jetzt wahrscheinlichste Erklärung besteht darin, dass man annimmt, das mit der Kohle in unmittelbarer Berührung befindliche glühende und erweichte Eisen vereinige sich an seiner Oberfläche mit Kohlenstoff und nehme hier das Maximum davon auf, das heifst mehr als im Stahl enthalten ist. Diese äufserste, mit Kohle übersättigte Lage theile dann continuirlich ihren Ueberschuss an Kohlenstoff den darauf folgenden mit, während die äufserste, in beständiger Berührung mit der umgebenden Kohle, sich von Neuem damit sättige und so allmählig eine Uebertragung oder Vertheilung von Kohlenstoff bis zur innersten Masse der Eisenstäbe stattfinde. Für diese Erklärung spricht auch die Ungleichförmigkeit des rohen Cämentstahls, dessen äufsere Schichten, als die kohlereichsten, wohl stets von anderer Beschaffenheit sind als die inneren, an Kohle ärmeren, was gerade das nachherige Raffiniren oder das Schmelzen zu Gussstahl erforderlich macht; ferner die Erfahrung, dass bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Glühen die Längenachse der Eisenstäbe Stabeisen bleibt, und umgekehrt, dass bei zu langer Fortsetzung des Processes die Stäbe gänzlich in Roheisen verwandelt werden. Auch muss man nicht aufser Betracht lassen, dass die Quantität von Kohle, die das Eisen bei der Stahlbildung aufnimmt, verhältnissmäfsig nur sehr klein ist.

Ganz unhaltbar sind andere Erklärungsarten, wie z. B. die, dass das Eisen den Kohlenstoff aus dem Kohlenoxydgas aufnehme, welches durch die in den Apparaten und im Kohlenpulver eingeschlossene Luft gebildet werden könnte und dessen Sauerstoff dabei mit dem Kohlenpulver immer wieder von Neuem Kohlenoxydgas bilde. Aber Kohlenoxydgas wird nicht von glühendem Eisen zersetzt. Auch weifs man schon längst, dass Stahl gebildet werden kann durch Glühen von Stabeisen mit Diamant in vollkommen verschlossenen Gefäfsen. Eben so sehr spricht dagegen die oben erwähnte Bildung des Stahles in Kohlenwasserstoffgas. Andere haben die Stahlbildung durch eine Flüchtigkeit der Kohle erklären wollen, eine Eigenschaft der Kohle, die durchaus unerwiesen und am wenigsten bei der Temperatur, wobei die Stahlbildung vor sich geht, anzunehmen ist. *R.*

Caffeïn.

Formel des krystallisirten: $C_8 N_4 H_{10} O_2$.

Zusammensetzung: (Pfaff und Liebig.)

		in 100 Theilen.
8 At. Kohlenstoff . .	611,48 . . .	49,79
4 At. Stickstoff . . .	354,08 . .	28,83
10 At. Wasserstoff . .	62,39 . . .	5,08
2 At. Sauerstoff . . .	200,00 . . .	16,30
	1227,95 . . .	100,00

Das Caffeïn wurde 1820 von Runge im Kaffee entdeckt und dargestellt. Pfaff und Liebig zeigten durch die Analyse, dass es nächst dem Harnstoff der stickstoffreichste der bekannten Körper ist. Von Oudry wurde das Caffeïn auch in dem Thee aufgefunden und durch

Jobst die Identität des Theeïns mit dem Caffeïn nachgewiesen. Martius zeigte ferner, dass die in dem Guarana (Teig der Frucht der Paullinia sorbilis) enthaltene krystallinische Substanz, welche er Guaranin genannt hatte, ebenfalls Caffeïn ist. Das Vorkommen dieses Stoffs in den drei verschiedenen Familien der Rubiaceen, der Theeaceen und der Sapindaceen lässt auf weitere Verbreitung desselben im Pflanzenreiche schliefsen.

Darstellung. Das Caffeïn ist in dem Kaffee, in dem Thee und in dem Guarana an Gerbsäure gebunden, von welcher es durch stärkere Basen geschieden wird. Als solche sind Magnesia, Kalk, vorzüglich aber das Bleioxyd angewendet worden. Liebig empfiehlt für die Darstellung aus Kaffee das folgende Verfahren als das zweckmäfsigste: das Decoct der grünen Kaffeebohnen (oder statt dessen eine Abkochung von grünem oder schwarzen Thee, wozu sogenannter Theestaub brauchbar ist, oder das Decoct des Guarana) wird mit Bleiessig gefällt, so lange als ein grüngelber Niederschlag entsteht. Derselbe ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Kaffeegerbsäure, gefärbt durch Kaffeeextract. Die Flüssigkeit enthält das Caffeïn und färbendes Wasserextract, welches durch freie Essigsäure in Auflösung erhalten wird. Man neutralisirt deshalb die Essigsäure, indem man Bleioxyd, welches auf nassem Wege gefällt wurde, so lange hinzusetzt, als es noch gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das in derselben noch enthaltene Bleioxyd am zweckmäfsigsten durch Schwefelwasserstoff entfernt, indem das niederfallende Schwefelblei sehr zur Entfärbung der Lösung beiträgt, die, nun abermals filtrirt, zur Krystallisation verdunstet wird. Die anfangs gefärbten Krystalle lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht reinigen, indem man sie wiederholt in kochendem Wasser löst und krystallisiren lässt, bis sie farblos erscheinen.

Robiquet und Berthemot benutzen die Eigenschaft des Caffeïns, mit überschüssiger Gerbsäure eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, zur Gewinnung desselben. Zu diesem Ende wird das durch einige Tropfen kohlensauren Natrons neutralisirte Kaffeedecoct durch ein starkes Galläpfeldecoct gefällt, der ausgewaschene Niederschlag durch trocknes Kalkhydrat zersetzt, und alsdann das Caffeïn durch kochenden Alkohol ausgezogen. Es ist grünlich und wird durch Krystallisation gereinigt. Sie erhielten auf diese Weise aus je 500 Grm. verschiedener Kaffeesorten 0,85 bis 1,79 Grm. Caffeïn.

Eigenschaften. Das Caffeïn krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schneeweifsen feinen, undurchsichtigen, biegsamen, seidenartigen Nadeln und beim langsamen freiwilligen Verdampfen der Auflösung in langen, durchsichtigen, wenig biegsamen Prismen. Die sehr concentrirte heifse Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Das Caffeïn ist geruchlos, sein Geschmack ist schwach, bitterlich, an Cacao erinnernd. Es enthält im krystallisirten Zustande 7,81 Proc. Krystallwasser, welche bei + 120° ausgetrieben werden, indem das Caffeïn ein mattes glanzloses Ansehen erhält und leicht zerreiblich wird, während es vorher nur höchst schwierig in Pulver zu verwandeln ist. Weiter erhitzt schmilzt es bei 177° zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt bei 384° als weifser, zu feinen Nadeln sich condensirender Dampf, ohne zersetzt zu werden. Das Caffeïn ist löslich in kaltem und in siedendem Wasser, in absolutem Alkohol und in Aether. Nach Mulder erfordert das krystallisirte Caffeïn bei gewöhnlicher Temperatur 93 Thle. Wasser, 158 Thle. absoluten Alkohol und 298 Thle. Aether. Das

wasserfreie Caffeïn löst sich in 98 Thln. Wasser, in 97 Thln. Alkohol und in 794 Thln. Aether.

Die Auflösung des Caffeïns besitzt keine alkalische Eigenschaften. Das Caffeïn verbindet sich jedoch mit Säuren. Aus seiner Verbindung mit Gerbsäure erhielt Mulder als Atomgewicht desselben die Zahl 648,7, was der Hälfte des nach obiger Analyse berechneten sich nähert. Herzog stellte Verbindungen des Caffeïns mit Salzsäure und Schwefelsäure dar. Die salzsaure Verbindung erhielt er, wenn Caffeïn in concentrirter Salzsäure aufgelöst der Krystallisation überlassen wurde, in ausgezeichnet schönen Krystallen, von der Länge eines halben Zolles, welche dem zwei- und zweigliedrigen (nach Mohs dem hemiprismatischen) Krystallsysteme angehören. Die Verbindung des Caffeïns mit Salzsäure ist wenig beständig; die Krystalle verlieren, besonders an der Luft, leicht einen Theil der Säure. Nach den Analysen von Herzog bestand die Verbindung in 100 aus 86,02 Caffeïn und 13,98 Salzsäure, was ein Atomgewicht des Caffeïns von 2799,07 giebt. Das Caffeïn scheint in zwei Verhältnissen sich mit der Salzsäure zu verbinden; die schwefelsaure Verbindung desselben ist ebenfalls in schönen Krystallen erhalten, allein nicht analysirt worden.

Das Caffeïn wird zersetzt durch concentrirte Schwefelsäure, welche es unter Schwärzung auflöst. Trocknes Chlor zeigt keine Einwirkung auf dasselbe. Von Salpetersäure wird es ohne Aenderung der Farbe und ohne Bildung von Kleesäure aufgelöst und nach dem Verdampfen der Säure unverändert wieder erhalten. Nach Mulder wird das Caffeïn durch Kochen mit Barytwasser zersetzt. Untersucht man die Flüssigkeit, so lange noch unverändertes Caffeïn in derselben vorhanden ist, so findet man als Zersetzungsproducte Ammoniak, Cyansäure und Kohlensäure, welche letztere mit Baryt verbunden niederfällt. Bei Abschluss der Luft mehre Tage lang mit Barytwasser gekocht, zersetzte sich das Caffeïn vollständig unter Bildung von ameisensaurem Baryt.

Das Caffeïn enthält die Elemente von 1 At. Cyan, 1 At. Cyansäure, und 1 At. Aether; aus den beiden ersteren lässt sich die Entstehung der Ameisensäure, der Kohlensäure und des Ammoniaks einigermafsen erklären.

Die vorliegenden Thatsachen lassen es ungewiss, ob das Caffeïn den organischen Basen, oder einer andern Reihe organischer Verbindungen einzuverleiben ist. — *S.*

Caincasäure. (*Acidum caincicum.*)

Formel: $C_8H_{14}O_4$ (?) (J. L.).

Zusammensetzung:

8 At. Kohlenstoff . .	611,48 . . .	57,38
14 At. Wasserstoff . .	87,35 . . .	7,48
4 At. Sauerstoff . .	400,00 . . .	35,14
	1098,83 . . .	100,00

Die Caincasäure ist von François Pelletier und Caventou in der Wurzel von Chiococca racemosa (*Radix caincae*) entdeckt worden, welche wahrscheinlich der Anwesenheit dieser Säure ihre medicinischen Wirkungen verdankt.

Zur Darstellung der Caincasäure genügt es, das concentrirte Decoct der Wurzel mit Salzsäure anzusäuern und mehre Tage der Ruhe zu

überlassen, worauf die Säure herauskrystallisirt. Das zweckmäfsigste Verfahren zur Gewinnung der Caincasäure besteht jedoch darin, dass man die Wurzel mit Alkohol erschöpft, die geistigen Auszüge der Destillation unterwirft und deren Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Man erhält eine wässrige Lösung von bitterem Geschmack, der von der freien Säure herrührt. Man setzt derselben in kleinen Mengen so lange Kalkmilch hinzu, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, worauf die an Kalkerde gebundene Säure als schwerlösliches basisches Salz sich niederschlägt. Der Niederschlag wird durch eine Auflösung von Kleesäure in Alkohol in der Wärme zersetzt und die abgeschiedene in dem Alkohol gelöst bleibende Caincasäure beim Erkalten oder Verdunsten desselben in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Die Caincasäure ist geruchlos, von anfangs wenig merklichem, hintennach sehr unangenehm, bitterem, scharfen Geschmack. Sie ist leicht löslich in Alkohol, besonders in der Wärme, weniger löslich in Wasser, wovon sie 600 Thle erfordert. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Aether löst davon nicht mehr auf als Wasser.

Die Caincasäure ist an der Luft unveränderlich; erhitzt, verkohlt sie sich, ohne zu schmelzen, und liefert ein krystallinisches Sublimat von bitterem Geschmack, ohne Bildung von Ammoniak. Durch Säuren erleidet die Caincasäure eine eigenthümliche Veränderung, indem sich aus ihren Auflösungen in den stärkeren Säuren nach einiger Zeit ein gallertartiger, nicht bitterer Körper niederschlägt, während die Säure durchaus keine unzersetzte Caincasäure mehr enthält. Salpetersäure bildet in diesem Falle keine Kleesäure, verwandelt aber beim Erhitzen die gallertartige Materie in eine eigenthümliche bittere Substanz. Auch Essigsäure bewirkt mit Caincasäure gekocht eine ähnliche Zersetzung, unter Abscheidung einer braunen Gallerte. *S.*

Caincasaure Salze sind dargestellt, allein noch nicht analysirt worden. Sie schmecken bitter und sind löslich in Wasser und Alkohol. Durch andere Säuren werden sie unter Ausfällung der Caincasäure zersetzt. Die neutralen Salze mit Kali, Ammoniak, Kalk- und Baryterde sind nicht krystallisirbar. Das basische Kalksalz ist unlöslich im Wasser, aber löslich in kochendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in weifslichen Flocken absetzt, die alkalisch reagiren und daher für eine Pflanzenbase gehalten werden könnten. *S.*

Cajeputöl. (*Oleum cajeputi.*) Aetherisches Oel, durch Destillation aus den Blättern und Zweigen von Melaleuca leucadendron (Fam. Myrtaceae) auf den Molukken gewonnen, wo der Baum Cajeput, das ist der weifse Baum, genannt wird.

Formel: $C_{10}H_{18}O$ oder ? $\begin{cases} 1 \text{ At. Dadyl} & = C_{10}H_{16} \\ 1 \text{ At. Wasser} & = H_2O \end{cases}$

$C_{10}H_{18}O$.

Zusammensetzung: (Blanchet.)

10 At. Kohlenstoff . . .	764,30 . . .	78,12
18 At. Wasserstoff . .	112,30 . . .	11,49
1 At. Sauerstoff . . .	100,00 . . .	10,38
		100,00

Das Cajeputöl des Handels ist sehr flüssig, von hellgrüner Farbe

und vollkommen durchsichtig. Es besitzt einen lebhaft aromatischen, kampferartigen Geruch und einen ähnlichen, erwärmenden Geschmack. Das specif. Gew. des rohen Oels ist bei + 25° 0,9274 und sein Siedpunkt bei + 175°. Bei der Destillation des Oeles für sich ändert sich seine grüne Farbe bei + 120° in eine gelbliche um. Man erhält ein gänzlich ungefärbtes Oel von viel schwächerem Geruch. Das im Anfang übergehende Oel hat bei 25° ein specif. Gew. von 0,9196. Sein Siedpunkt ist bei + 173°; der des zuletzt übergehenden ist bei 175°. (Blanchet.)

Das Cajeputöl wird in der Kälte von Salpetersäure nicht verändert; Schwefelsäure färbt dasselbe gelb; Jod löst sich darin auf, ohne eine Explosion zu bewirken. Wird Kalium in das rectificirte Oel gebracht, so verwandelt es sich in Kali, ohne das Oel braun zu färben. Die grüne Farbe des Cajeputöls rührt wahrscheinlich von aufgelöstem Chlorophyll her. Doch beobachteten Leverköhn und Martries, dass das Cajeputöl bei der Destillation zwei verschiedene Oele lieferte, die, wenn das erste ungefärbte (von 0,897 specif. Gew.) mit dem letzten, dunkelgrünen (von 0,920 specif. Gew.) vermischt wurde, die Farbe des gewöhnlichen Oels herstellten.

Das käufliche Cajeputöl ist häufig verfälscht. Die grüne Farbe desselben ist nicht selten durch einen Gehalt an Kupfer erhöht, und mehr blaugrün, was von dem Transport des Oels in kupfernen Gefäfsen herrührt. Der Kupfergehalt lässt sich dann leicht nachweisen, wenn man das Oel mit einer wässrigen Lösung von Cyaneisenkalium schüttelt, wo ein rothbrauner Niederschlag entsteht, oder durch Ammoniak, welches das kupferhaltige Oel blau färbt. Man entfernt das Kupfer aus dem Oel durch Destillation oder durch Schütteln desselben mit Blutlaugenkohle. Das Cajeputöl ist oft nur ein gekünsteltes Gemenge, eine Auflösung von Kampher in ätherischen Oelen (Terpentinöl, Lavendelöl), durch das Harz von Achillea millefolium grün gefärbt. Ein solches Oel ist jedoch leicht zu erkennen durch seinen verschiedenen Siedpunkt, dadurch, dass es mit Jod explodirt und bei der Destillation Kampher als Rückstand hinterlässt. *S.*

Cakingkohle (*Caking-coal*) werden in England die Steinkohlen genannt, welche beim Verkooken zusammenbacken, schmelzen, kochen und sich blähen und für welche in Deutschland die entsprechende Benennung Backkohle üblich ist (s. Steinkohle). *S.*

Calait (Orientalischer Türkis), ein in derben Massen vorkommendes Fossil von blauer und grüner Farbe, specif. Gew. = 2,86 — 3,00, welches sich theils als Geschiebe (in Persien), theils auf Klüften von Thonschiefer (in Schlesien, Sachsen) findet. Beim Erhitzen giebt der Calait Wasser, schwärzt sich vor dem Löthrohr, und färbt die Flamme grün. In Säuren löst er sich auf. Nach den vorhandenen Analysen davon scheint er eine wasserhaltige phosphorsaure Thonerde zu seyn nach der Formel: $(4\ Al_2O_3\ .\ 3\ P_2O_5,\ 9\ aq.) + 2\ (Al_2O_3\ .\ 3\ H_2O)$, gefärbt durch eingemengtes phosphorsaures Kupferoxyd. Jener Formel gemäfs würde er eine Verbindung von Wawellit (doch nur mit dem halben Wassergehalte des gewöhnlichen) und Gibbsit seyn.

Der Calait ist in seinen gesättigt und rein gefärbten Abänderungen als Türkis ein geschätzter Edelstein, doch darf er nicht mit dem sogenannten abendländischen oder Zahn-Türkis verwechselt werden, fossilen

Thierzähnen, durch Kupferoxyd gefärbt, von dem eigenthümlichen blättrigen Gefüge der Zähne, und geringerer Härte. *R.*

Calcination, Calciniren, wörtlich Verkalkung, Verkalken (Verkalchen) nennt man die Operation des Glühens, wenn damit eine leicht in die Augen fallende Veränderung der Körper verknüpft ist, z. B. Verlust des Metallglanzes, wie beim Blei, oder der Festigkeit, wie bei Kalkstein, Gyps, Knochen, Austerschalen, oder des Krystallgefüges, wie bei Alaun oder Borax. Der Unterschied zwischen *blofsem* Glühen und Calciniren besteht demnach darin, dass bei letzterem eine Oxydation oder ein Austreiben von Kohlensäure, Wasser u. s. w. stattfindet. Da diese Operationen in der Regel weniger eine hohe als eine anhaltende Hitze verlangen, so hat man auch zum technischen oder metallurgischen Behufe eigends zu dem Zwecke eingerichtete Oefen (Calcinir-Oefen) erbaut. Der Name Calcination schreibt sich aus jener Zeit her, da man die Oxyde noch Kalke oder Kalche nannte, und man sieht daraus, dass man damit ursprünglich das Verwandeln eines Metalls durch Erhitzen an der Luft in ein pulverförmiges Oxyd verstand; es war also so gut wie identisch mit dem Rösten der Metallurgen. Später übertrug man den Namen auf das Glühen solcher Körper, die in der Hitze nur Wasser, Kohlensäure oder organische Bestandtheile verlieren, wo man denn die Operation auch Brennen, sowie das Product gebrannt (gebrannter Alaun, gebrannte Knochen, Austerschalen) nennt. Gegenwärtig ist das Wort Calciniren bei uns in der wissenschaftlichen Chemie weniger üblich als bei den Franzosen, die sich übrigens desselben auch sehr häufig als eines blofsen Synonyms für Glühen bedienen, da eine strenge Unterscheidung beider Operationen in manchen Fällen auch wirklich eben so schwierig als nutzlos ist. *P.*

Calcium. — Metallisches Radical der Kalkerde. — Zeichen: Ca. Atomgewicht = 256,019.

Die Darstellung des Calciums ist die des Bariums.

Zusammensetzung der wichtigsten Calcium-Verbindungen.

	Formel.	Atomgew.	Metall.	Metalloid.
Calciumbromür	$CaBr_2$	1234,33	20,74	79,26
Calciumchlorür	$CaCl_2$	698,67	36,64	63,36
Calciumcyanür	$CaCy_2$	585,93	43,69	56,31
Calciumfluorür	$CaFl_2$	489,82	52,27	47,73
Calciumjodür	CaJ_2	1835,52	13,95	86,05
Calciumoxyd	CaO	356,02	71,91	28,09
Calciumhyperoxyd	CaO_2	456,02	56,14	43,86
Calciumsulfuret	CaS	457,18	56,00	44,00
Calciumbisulfuret	CaS_2	658,35	38,89	61,11
Calciumpersulfuret	CaS_5	1261,84	20,29	79,71
Calciumsulfocyanür	$CaCy_2S_2$	988,26	25,91	74,09

Nach neueren, noch zu bestätigenden Angaben von Hare soll man es erhalten, wenn man wasserfreies Jodcalcium in einem Strome von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas, oder ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalk (geglühtem, weinsaurem Kalk) der Weifsglühhitze aussetzt. Im letztern Falle erhält man es mit Kohlenstoff verbunden.

Es oxydirt sich an der Luft und im Wasser sehr schnell und hat eine silberweifse Farbe. Erhitzt verbrennt es zu Kalkerde. *Wr.*

Calciumamalgam s. Amalgam,

Calciumbromür, Bromcalcium, $CaBr_2$. Es entsteht durch Glühen von Kalkerde in Bromgas oder durch Auflösen der Erde in Bromwasserstoffsäure. Es ist eine dem Chlorcalcium sehr ähnliche weifse, an der Luft rasch zerfliefsende, in Wasser unter Erhitzung sich auflösende Masse. Aus seiner concentrirten Lösung krystallisirt es, wiewohl schwierig, in Verbindung mit Krystallwasser. Wird seine Lösung mit Kalkhydrat gekocht und siedend filtrirt, so erhält man ein in feinen Prismen krystallisirendes, basisches Salz, welches durch Wasser in neutrales Bromür und in Kalkerde zerlegt wird (Löwig). *Wr.*

Calciumchlorür, $CaCl_2$ (Chlorcalcium, salzsaurer Kalk), entsteht beim Erhitzen von Kalkerde in Chlorgas oder in Chlorwasserstoffgas, im erstern Falle unter Entwickelung von Sauerstoffgas, im letztern unter Bildung von Wasser. Am vortheilhaftesten erhält man es durch Auflösen von kohlensaurem Kalk, am besten von weifsem krystallinischem Marmor, in Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes in einem bedeckten Tiegel und mit Zusatz von etwas Salmiak, weil sonst das Salz leicht alkalisch wird. Als Nebenproduct erhält man es bei der Ammoniak-Bereitung; der Rückstand davon wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung, die freie Kalkerde enthält, mit Salzsäure gesättigt und abgedampft. Auf ähnliche Weise kann auch der käufliche Chlorkalk zur Bereitung dieses Salzes dienen. Hat man eine eisenhaltige Lösung, so kann das Eisenoxyd durch Digestion mit überschüssiger kohlensaurer Kalkerde ausgefällt werden.

Das geschmolzene Chlorcalcium ist eine farblose, durchscheinende, krystallinische Masse, die scharf salzig schmeckt, bei Rothglühhitze schmilzt, sich unter Erhitzung in Wasser löst und an der Luft in kurzer Zeit zerfliefst. Wegen dieser Verwandtschaft zum Wasser eignet es sich ganz vorzüglich zum Entwässern und Trocknen von flüssigen und gasförmigen Körpern. Aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt es in grofsen, gestreiften, sechsseitigen Prismen, die 49,12 Proc. oder 6 At. Wasser enthalten, sehr rasch zerfliefsen und noch unter 100° schmelzen. Sie lösen sich unter starker Kälte-Erzeugung in Wasser auf. Ungefähr gleiche Theile Schnee und wasserhaltiges Chlorcalcium, in Pulverform mit einander gemengt, erzeugen eine Kälte, wobei Quecksilber gefriert (s. Kältemischungen). Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle $^2/_3$ ihres Wassergehalts und werden undurchsichtig (Graham). Nach völliger Austreibung des Wassers bleibt das Salz als eine weifse poröse Masse zurück, die, wenn sie dem Sonnenscheine ausgesetzt wird, nachher im Dunkeln leuchtet (Homberg's Phosphor). Die concentrirte Lösung des Chlorcalciums wird häufig als Wasserbad von höherem Siedepunkte angewendet; (über den Siedepunkt verschieden concentrirter Lösungen s. *Annal. d. Pharm. XVII.* 34).

Das Chlorcalcium ist auch in Alkohol löslich; 10 Thle. absoluter Alkohol lösen, bei 80°, 7 Theile wasserfreies Salz auf. Beim Erkalten schiefsen tafelförmige Krystalle an, eine Verbindung von Chlorcalcium mit 59 Proc. Alkohol, die schon bei 30° schmilzt und bei 96° allen Alkohol verliert (Graham).

Das Chlorcalcium absorbirt das Ammoniakgas, daher es nicht

zum Trocknen dieses Gases anwendbar ist. Es schwillt dabei zu einem Pulver auf, welches = $CaCl_2 + 4\ N_2H_6$ ist (Persoz). An der Luft, beim Erhitzen, beim Befeuchten mit Wasser verliert es das Ammoniak. In Chlorgas entzündet sich diese Verbindung.

Das Chlorcalcium verbindet sich ferner mit Chromsäure und mit essigsaurer und oxalsaurer Kalkerde (s. diese).

Basisches Chlorcalcium, $CaCl_2 + 3\ CaO + 15$ aq., entsteht, wenn man die Lösung des neutralen mit Kalkhydrat kocht und siedend filtrirt. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in dünnen Prismen. Vom Wasser und Alkohol wird es in neutrales Salz und Kalkhydrat zerlegt. Im wasserfreien Zustande ist es in dem Rückstande von der Ammoniak-Bereitung enthalten. *Wr.*

Calciumcyanür, $CaCy_2$, in fester, wasserfreier Form unbekannt. In Auflösung erhält man es durch Sättigen von wässriger Blausäure mit Kalkhydrat. Beim Abdampfen wird es vollständig zersetzt. Selbst Kohlensäure fällt daraus die Kalkerde. *Wr.*

Calciumeisencyanid s. Ferridcyancalcium.

Calciumeisencyanür s. Ferrocyancalcium.

Calciumfluorür (Fluorcalcium), $CaFl_2$. Als Mineral bildet es den Flussspath (s. diesen). In vielen Mineralien, sowie in einigen Mineralwässern (Karlsbad), ferner in den Knochen der Thiere, besonders im Email der Zähne, ist es in geringer Menge als zufälliger Bestandtheil enthalten. Künstlich erhält man es am besten, wenn man reine Fluorwasserstoffsäure mit frisch gefälltem, kohlensaurem Kalk sättigt, wobei es körnig niederfällt und sich leicht abscheidet (Berzelius). Wird es aus einem Kalksalze durch ein Fluormetall gefällt, so ist es von so schleimiger Beschaffenheit, dass es sich auf dem Filtrum nicht auswaschen lässt. Es ist dabei sehr durchscheinend und schwach opalisirend. In Wasser löst es sich nicht, und in Säuren nur sehr wenig auf. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es in gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige durchscheinende Masse, welche erst bei 40° zersetzt wird; enthielt es dagegen Kieselsäure, so entwickelt Schwefelsäure schon in der Kälte unter Aufbrausen und Erhitzung Fluorkieselgas, wobei die Masse undurchsichtig wird.

In der Glühhitze ist das Fluorcalcium schmelzbar. Es wird weder auf nassem, noch auf trocknem Wege von Kalihydrat, und durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron nur unvollständig zersetzt.

Mit 1¾ Thln. schwefelsaurem Kalk schmilzt es leicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, welche zu einem Email erstarrt. Auch schwefelsaurer Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich. Bei längerem Schmelzen entweicht indessen Schwefelsäure, die Masse schwillt auf und wird unschmelzbar. Nach Berthier liefert der Flussspath mit dem halben, sowie mit dem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali gleichfalls eine durchsichtige Masse, welche in stärkerer Hitze Kohlensäure verliert und opak wird. Ueberhaupt ist der Flussspath ein vortreffliches Flussmittel bei Schmelzprocessen, daher man sich seiner auf Eisenhütten u. s. w. als Zuschlag bei strengflüssigen Erzen bedient. *R.*

Calciumjodür, CaJ_2. Darstellung und Eigenschaften ganz ähnlich denen des Chlorcalciums; zersetzt sich nicht beim Schmelzen in verschlossenen Gefäßen, an der Luft aber entweicht das Jod und es bleibt

Kalkerde zurück. Eine sehr concentrirte Auflösung desselben löst viel Jod auf, und beim Verdunsten über kohlensaurem Kali im luftleeren Raume erhält man eine Verbindung in grofsen, metallglänzenden, schwarzen Krystallen, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Sie scheint auch beim Vermischen von Jod mit Kalkerde, oder bei der wechselseitigen Zersetzung von Jodcalcium und jodsaurer Kalkerde zu entstehen. *R.*

Calciumhyperoxyd lässt sich nicht darstellen, indem man Sauerstoffgas in erhöhter Temperatur über ätzenden Kalk leitet. Nach Thénard erhält man das Hydrat dieses Hyperoxyds, wenn man Kalkwasser zu einer Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd mischt. Es scheidet sich in Form glänzender Schuppen oder als weifses Pulver ab, und zersetzt sich schon unter Wasser, gleichwie beim Trocknen. Nach Thénard ist es $= CaO_2$. *R.*

Calciumsulfocyanür. Nach Porret's Angabe ist es ein nadelförmig krystallisirendes, in Wasser und Alkohol lösliches, zerfliefsendes Salz. *R.*

Calciumsulfuret, Schwefelcalcium. Das einfache Schwefelcalcium CaS lässt sich nur auf trockenem Wege darstellen. Man erhält es am einfachsten durch Glühen von gepulvertem schwefelsaurem Kalk in einem Kohlentiegel oder mit ⅓ Kohlenpulver gemengt. Ein gutes Product gewinnt man auch, wenn man gebrannten Gyps mit 1 Thl. Kohlenpulver und ½ Thl. Roggenmehl zu einem Teig knetet und die daraus geformten Kugeln nach dem Austrocknen, ähnlich wie bei Schwefelbarium, zwischen Kohlen ausglüht. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird das Schwefelcalcium auch durch Glühen von gleichen Theilen Kalkhydrat und Schwefel oder von 2 Thln. kohlensaurem Kalk und 1 Thl. Schwefel in einem verschlossenen Gefäfse dargestellt. Das auf letztere Art erhaltene Präparat ist immer ein Gemenge von 3 At. einfach Schwefelcalcium mit 1 At. schwefelsaurem Kalk, welches in der Pharmacie den Namen Kalkschwefelleber, Hepar sulphuris calcareum führt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über in einer Porzellanröhre glühenden Aetzkalk, so entsteht ebenfalls, unter Wasserbildung, einfach Schwefelcalcium. Beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf bildet sich auf 2 At. Schwefelcalcium 1 At. kohlensaurer Kalk. Das einfach Schwefelcalcium ist ein weifses, zuweilen röthlich gefärbtes Pulver, welches nach der Bestrahlung durch Sonnenlicht im Dunkeln leuchtet. (Cantons Phosphor, s. d. Art.) Es erfordert gegen 500 Thle. Wasser zur Auflösung; aus der farblosen, schrumpfend hepatisch schmeckenden Flüssigkeit lässt es sich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in weifsen Blättchen krystallisiren.

Das zweifach Schwefelcalcium Ca, S_2 entsteht beim Kochen von Kalkhydrat, Schwefel und Wasser. Beim langsamen Erkalten der, nicht ganz mit Schwefel gesättigten Flüssigkeit setzen sich hyacinthrothe, durchscheinende Krystalle ab, die 33,84 Proc. = 3 At. Krystallwasser enthalten (Herrschel). Sie sind in 400 Thln. kaltem Wasser löslich und haben einen scharfen, bittern, alkalischen Geschmack. Kocht man kalkhydrat oder einfach Schwefelcalcium und Wasser mit einem Ueberschuss an Schwefel, so löst sich eine fünfmal gröfsere Menge Schwefel auf, als im einfach Schwefelcalcium enthalten ist. Die gelbe Flüssigkeit enthält fünffach Schwefelcalcium, CaS_5, und bei Anwendung von

Aetzkalk, aufserdem noch zweifach Schwefelcalcium und unterschwefligsauren Kalk; beim Verdampfen im luftleeren Raume erhält man eine gelbe, nicht krystallinische, in Alkohol lösliche Masse, die sich in höherer Temperatur in einfach Schwefelcalcium und abdestillirenden Schwefel zersetzt. Die Auflösung des fünffach Schwefelcalciums dient zur Bereitung von Schwefelmilch, von Wasserstoffschwefel und in Leinewandbleichereien wird sie ihrer Wohlfeilheit wegen statt Potasche verwendet. *Wl.*

Calendulin, Ringelblumenschleim, haben Geiger und *Stoltze* eine von ihnen in den Blumen und Blättern von Calendula officinalis aufgefundene Materie benannt, die ihren meisten Eigenschaften nach dem Pflanzenschleime sich anreiht, sich aber dadurch von demselben unterscheidet, dass sie in Weingeist löslich ist. Wenn man das weingeistige Extract der Calendula, nachdem man es durch Behandeln mit Aether von einer grünen wachsartigen Materie befreit hat, mit Wasser auszieht, so bleibt das Calendulin als eine aufgequollene schleimige Masse zurück, die in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem sehr wenig löslich ist. Beim Trocknen wird es durchscheinend, gelblich, spröde, nimmt aber beim Befeuchten mit Wasser die aufgequollene Beschaffenheit wieder an. Von Alkohol, sowohl wasserfreiem wie wasserhaltigem, wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser gallertartig niedergeschlagen. Es ist unlöslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen; verdünnte Säuren wirken nicht darauf, concentrirte Essigsäure löst es aber auf. Auch von verdünnten kaustischen Alkalien wird es gelöst. Durch Galläpfeltinctur werden seine Lösungen nicht gefällt. (*Berlin, Jahrbuch XX. und XXI.*) *Schn.*

Caliaturholz s. Santelholz.

Calisaya, China Calisaya. Im weiteren Sinne die Sorte von Chinarinden, die im Handel unter dem Namen der gelben oder Königs-China bekannt ist. Gewöhnlich versteht man darunter indess nur die flachen oder nur wenig gerollten Stücke dieser Sorte, die von dem Stamme und den dickeren Aesten genommen wurden, und meistens blofs aus dem Splint bestehen, daher sie auch den Namen unbedeckte Königschina führen. Die Calisaya wird aus der Provinz gleichen Namens im südlichen Peru zu uns gebracht. Von welcher Cinchona-Art sie abstammt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. *Schn.*

Callus nennt man in der Chirurgie die Masse, wodurch gebrochene Knochen in Folge des Heilungsprocesses wieder vereinigt werden. Man unterscheidet einen provisorischen und einen bleibenden Callus. Jener erscheint in den ersten Wochen nach geschehenem Bruche, wird von der Knochenhaut und den umgebenden Weichtheilen abgesondert, umfasst die Enden der gebrochenen Knochen sowohl aufsen als innen als eine Art Ring und hält sie, da er selbst weich ist, nur unvollkommen zusammen. Er besteht chemisch anfangs aus geronnenem Blute oder geronnenem Faserstoff, der später allmählig in Knorpel (wahrscheinlich Chondrin) übergeht. Der bleibende Callus erscheint später in dem Maafse als der provisorische durch Aufsaugung wieder verschwindet. Er vereinigt die zerbrochenen Knochenstücke unmittelbar mit einander, besteht anfangs aus blofsem Knorpel (Chondrin?), geht aber zuletzt in wahre Knochensubstanz über und hat ganz die chemische Zusammensetzung der letzteren. Je jünger er ist, um so weniger Kalksalze und um

so mehr Knorpelsubstanz geht in seine Zusammensetzung ein, wie aus der folgenden Angaben von Lassaigne hervorgeht, der von einem gebrochenen Knochen den gesunden Theil, ferner den innersten, dem Knochen zunächst liegenden Theil des Callus und den äufsersten Theil des Callus analysirte:

	Gesunder Knochen.	Innerster Callus.	Aeufserster Callus.
Thierische Materie	40	48,5	50
Phosphorsaurer Kalk	40	32,5	33
Kohlensaurer Kalk	8	6	6
Lösliche Salze	12	13	11

Vl.

Calmusöl, ätherisches Oel, erhalten durch Destillation der Wurzel von Acorus Calamus mit Wasser. Die äufsere Wurzelrinde soll 1 Proc., die ganze Wurzel nur $^1/_{10}$ Proc. Oel liefern. — Blassgelbes, mit der Zeit röthlich werdendes Oel, riecht aromatisch wie die Wurzel, schmeckt brennend gewürzhaft, von 0,899 specif. Gew.

Das Calmusöl besteht aus wenigstens zweierlei Oelen, die bis jetzt nicht scharf zu trennen waren. Durch wiederholte fractionirte Destillation mit Wasser liefs sich ein flüchtigeres Oel abscheiden, welches nur 1 Proc. Sauerstoff enthielt und ohne Zweifel ein sauerstofffreies Oel von der Zusammensetzung C_5H_8 ist. Die ganz zuletzt übergegangene Portion roch wie das rohe Oel, war farblos und hatte 195° Siedepunkt. In dem Destillirgefäfse blieb ein bedeutender Antheil des Oels zurück, so wenig flüchtig, dass es sich nicht weiter mit Wasser überdestilliren liefs. Es war hellbraun, roch noch wie Calmusöl, hatte 0,979 specif. Gew. und 260° Siedepunkt. Es enthält eine grofse Menge von einem Harz. Diese beiden Oele hatten folgende Zusammensetzung (Schnedermann):

	Harzartiges Oel v. 260° Siedep.	Oel v. 195° Siedep.
Kohlenstoff	79,53	80,82
Wasserstoff	10,28	10,89
Sauerstoff	10,19	8,29
	100,00	100,00

Wr.

Calomel bezeichnet das im Handel befindliche zum medicinischen Gebrauche bestimmte Quecksilberchlorür (s. d. Art. über die Eigenschaften etc.). Während bei den alten Pharmaceuten nur Quecksilberchlorür von einer bestimmten Bereitungsweise so genannt wurde, hat man nunmehr die Bedeutung des Wortes über jedes Quecksilberchlorür ohne Rücksicht auf seine Darstellung ausgedehnt, insofern es nur unter den officinellen Präparaten eine Stelle einnimmt. Seine Anwendung als Arzneimittel ist von so grofser Wichtigkeit und so umfassend, dass seine Gewinnung, welche nicht selten in gröfserm Maafsstabe betrieben wird, einer gründlichen Erörterung bedarf.

Die Darstellung des Calomels beruht auf zweierlei Principien, entweder auf der Eigenschaft des Quecksilberchlorids mit metallischem Quecksilber eine niedere Verbindungsstufe mit Chlor zu bilden, oder auf dem Verhalten der Quecksilberoxydulsalze mit Chlorüren der Alkalimetalle eine doppelte Zersetzung einzugehen.

Nach der ältern und am meisten angewendeten Bereitungsart auf trocknem Wege, mengt man 4 Theile Aetzsublimat (Quecksilberchlorid)

Digitized by Google

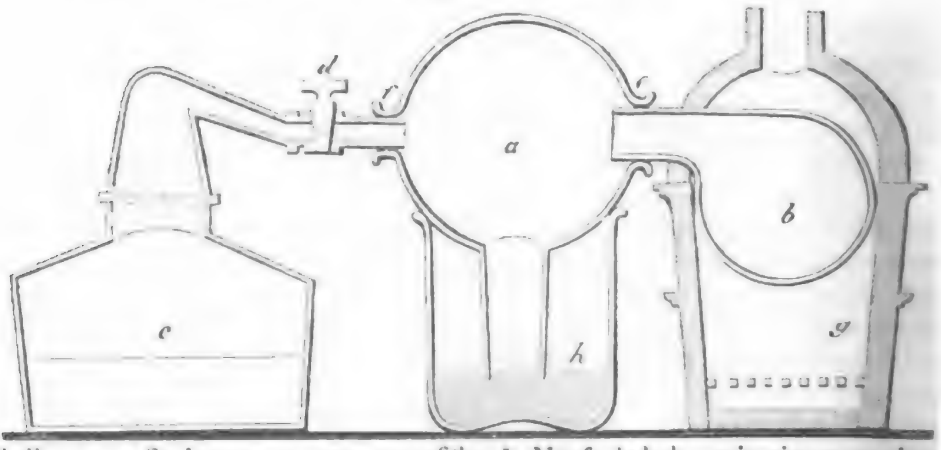
mit 3 Thln. Quecksilber in der Art, dass man den Sublimat zuerst für sich pulvert, wobei man denselben am vortheilhaftesten zuvor mit Weingeist befeuchtet (um sich gegen den schädlichen Staub zu schützen) und alsdann mit dem hinzugefügten Quecksilber so lange zusammenreibt, bis man keine Kügelchen mehr unterscheiden kann und alles zu einer homogenen Masse vereinigt ist. Durch Anwendung von gelinder Wärme entfernt man die etwa anhängende Feuchtigkeit, bevor man zur Sublimation schreitet, wozu etwas gestreckte Glaskolben oder Medicingläser am passendsten sind, deren Boden die Retorte, deren oberer Theil dagegen die Vorlage vertritt. Die Gefäfse dürfen nur so weit, dass der Boden 2 Finger hoch bedeckt wird, angefüllt und nur ungefähr eben so tief in das Sandbad eingesetzt werden. Ein Atom Sublimat (1708,5 Thle.) verbindet sich hierbei mit einem weiteren Atom Quecksilber (1265,8 Thle.) zu 1 At. Calomel (2974,3 Thle.), 4 Thle. Sublimat müssen darnach wenigstens 7 Thle. Calomel liefern, welcher sich nach oben an den kälteren Theilen der Gefäfswand in Gestalt von kleinen Broden absetzt und früher »versüfster Sublimat« genannt wurde, weil man gewissermafsen dem Chloride seine ätzenden Eigenschaften durch die Sublimation benommen hatte. In diesem Zustande ist das Präparat unrein, am unteren Rande graulich von eingemengtem Quecksilber, am oberen aufgelockert mit Sublimat verunreinigt. Das erstere lässt sich schon zum gröfsten Theil dadurch austreiben, dass man nach der eigentlichen Sublimation das Feuer verstärkt; das zurückgebliebene wird sorgfältig von dem Brode abgeschabt. Die Alten glaubten, das Product durch eine wiederholte Sublimation gewissermafsen mehr und mehr veredlen, verfeinern oder reinigen zu können; sie nannten ein solches Chlorür Panacea mercurialis oder Calomel (im engern Sinne). Man weifs, dass das Gegentheil stattfindet, indem dabei etwas Sublimat gebildet wird. — Um die Darstellung des erforderlichen Sublimats zu umgehen, hat Hermbstädt vorgeschlagen: 31 Thle. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd (durch Auflösen von Quecksilber in der Säure) mit 20⅓ Thln. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Thln. verknistertem Kochsalz genau zu mengen und der Sublimation zu unterwerfen. Durch die Schwierigkeit und Unsicherheit der Darstellung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls nämlich hat man sich bewogen gefunden, der weniger einfachen Mischung den Vorzug zu geben, nämlich anstatt Oxydul, Metall und Oxyd zu nehmen.

Für den medicinischen Gebrauch ist es unumgänglich nöthig, allen anhängenden Aetzsublimat vollkommen zu entfernen und das Präparat in die Form von einem unfühlbar feinen Pulver zu bringen, als der einzigen, in welcher es dem Organismus geboten werden kann. Dieser Zweck wird am vollkommensten erreicht, wenn man die Brode mit Wasser präparirt, schlämmt und das abgesetzte Pulver durch Auswaschen mit Wasser oder Weingeist vollends reinigt. In Folge der Unlöslichkeit des Calomels, wird derselbe um so leichter durch die Organe den Säften einverleibt, also um so wirksamer seyn, je feiner man ihn zertheilt hat. Um nun den Grad der Zertheilung weiter zu treiben und von der Ausdauer des Arbeitenden unabhängig zu machen, kann man sich nach Jewel und Henry der Wasserdämpfe bedienen. Man leitet die Calomeldämpfe bei der Sublimation in diesem Falle in zur Seite befindliche Ballons, worin etwas Wasser enthalten ist, und lässt gegenüber Wasserdampf eintreten, welcher die Dämpfe des Calomels vertheilt und dadurch veranlasst, dass letzterer als äufserst feines Pulver niederfällt.

In der Figur 1 ist der zuletzt von Henry angegebene Apparat al gebildet, der sich bis jetzt in der Praxis am besten bewährt hat. Ei

Apparat von Henry zur Darstellung des Calomels.

Figur 1.



Kolben aus Steinzeug *a*, von ungefähr 5 Maafs Inhalt, mit einem weite ziemlich langen geraden Halse und zwei ebenso weiten aber ganz k Tubulaturen zur Seite, bildet den wesentlichsten Theil des Apparats. Be der Operation selbst befindet sich dieser Kolben in einer umgekehrte Lage, mit dem Bauche auf dem Rande eines grofsen gleichweiten cylin drischen Glas- oder Steinzeuggefäfses aufruhend, den Hals dagegen nac abwärts in das Gefäfs selbst eingesenkt, worin sich so viel Wasser befin det, um die handhoch über dem Boden befindliche Mündung gerade z sperren. Die beiden Tubulaturen stehen über den Rand des Untersatz gefäfses zu beiden Seiten hervor, der eine um den Hals der Retorte *b*, der andere um das Dampfrohr der Blase *c* aufzunehmen. Die Retort *b* dient zur Entwickelung der Calomeldämpfe; um nun zu verhindern, dass die Calomeldämpfe sich in dem obern Theil derselben verdichten, darf der Hals nur eben so lang seyn, dass derselbe gerade noch in *a* reicht, die Retorte selbst aber muss frei in dem Ofen sitzen. Wie die Abbildung zeigt, wählt man deshalb stets einen Windofen mit Kuppel, welche man dergestalt aufstülpt, dass das Feuer von allen Seiten die Retortenwände frei treffen kann. Bei dem Tubulus *e*, welcher sehr heifs wird, lutirt man am besten mit Thon oder Lehm, bei *f* genügt Mandelkleie. Als Dampf erzeugendes Gefäfs *c* ist jede gewöhnliche Blase brauchbar, nur muss in dem Dampfrohr zum Reguliren des Ganges ein Hahn angebracht seyn. Die Heitzung geschieht anfangs durch die Heitzthür *g* langsam und vorsichtig, so lange bis Ofen und Retorte gleichmäfsig einen gewissen Grad der Hitze erreicht haben, worauf man auch von oben durch die Oeffnung des Doms Kohlen giebt und die Temperatur so regulirt, dass die Calomeldämpfe in einem möglichst langsamen Strome durch *e* in *a* eintreten. Sogleich beim ersten Erscheinen derselben lässt man durch Oeffnen des Dampfhahns einen lebhaften Dampfstrom zuströmen; der Calomel verdichtet sich und erscheint als weifser Niederschlag in *h*. Das Gelingen der Operation wird hierbei einzig und allein durch eine richtige Leitung des Feuers, sowie durch das richtige Verhältnis des gleichzeitig eintretenden Calomel- und Wasserdampfs bedingt, welcher letztere stets bei weitem überwiegend seyn muss.

Digitized by Google

Die Art und Weise, wie Dann dieses Verfahren modificirt hat, hat sich als unpractisch erwiesen; er substituirte nämlich dem Wasserdampf einen Strom kalter Luft aus einem Blasebalge. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass nach Henry sublimirter Calomel identisch ist mit dem gewöhnlichen, und dass der in der Wirksamkeit bemerkte Unterschied lediglich von der gröfsern Feinheit des ersteren abhängt.

Auch auf nassem Wege lässt sich Calomel mit Vortheil darstellen. Um zuerst salpetersaures Quecksilberoxydul zu bilden, bringt man 9 Thle. Quecksilber mit 8 Thln. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2 bis 1,5) zusammen und befördert die Lösung durch ganz gelinde Wärme. Es ist durchaus nothwendig, dass, wie in der Vorschrift, ein Ueberschuss von Quecksilber vorhanden sey, um die Bildung von Oxydsalz gänzlich zu verhindern. Hat die Flüssigkeit in der Digestions-Wärme eine gelbliche Farbe angenommen, so erhitzt man eine verdünnte Kochsalzlösung (8 Thle. Kochsalz in 32 Thln. Wasser), welche man zur Hand hat und gieſst beide Flüssigkeiten zusammen. Den entstandenen Niederschlag digerirt man am besten noch einige Zeit mit der Flüssigkeit und wäscht ihn alsdann sorgfältig aus. Die Basen tauschen sich aus, es entsteht Quecksilberchlorür und salpetersaures Natron, $N_2O_5, Hg_2O + NaCl_2 = Hg_2Cl_2 + NaO, N_2O_5$. Diese Methode, welche an und für sich ein schönes, gleichförmig zertheiltes und tadelloses Präparat liefert, ist indessen wegen mehrer zu beobachtender Cautelen in dem Erfolg etwas unsicher und wenigstens weniger geübten Händen nicht zu empfehlen. Wenn sich nämlich bei der Lösung des Quecksilbers Oxyd gebildet hat, so wird dieses bei der Fällung in eine entsprechende Menge Sublimat verwandelt, was theils einen Abgang an Calomel, theils ein längeres Waschen bedingt. Ferner muss, um das Auftreten eines basischen Salzes zu verhindern, die Lösung mit so viel Säure versetzt werden, dass dieselbe beim Verdünnen mit reinem Wasser durchaus nicht getrübt wird. Man fügt entweder, nach Sefström, zur Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, oder, nach Chenevix, zum Kochsalz eine entsprechende Menge Salzsäure. Da beide Säuren das gefällte Chlorür nicht lösen, so bleibt sich der Erfolg gleich.

Es ist endlich keineswegs gleichgültig, ob man die Kochsalzlösung zur Quecksilberoxydullösung fügt, oder umgekehrt. Das salpetersaure Quecksilberoxydul gehört nämlich zu den Körpern, welche durch Flächenanziehung fein zertheilter Körper ihre Auflöslichkeit gänzlich einbüfsen. Wenn man mit einem Ueberschuss der Quecksilberlösung das Kochsalz fällt, so bleibt der entstandene Niederschlag einige Zeit mit dem überschüssigen Oxydulsalz in Berührung und zieht einen Theil desselben so an, dass es durch Waschen nicht gut entfernt werden kann. In wiefern dadurch die medicinische Wirkung eines solchen Calomels auf eine nachtheilige Weise modificirt wird, ist einleuchtend. Schon bei geringeren Dosen eintretender Speichelfluss etc. sind die Erscheinungen, welche man dabei beobachtet. Es muss demnach stets als Regel gelten, die Kochsalzlösung allmählig zur Quecksilberlösung hinzuzufügen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Anstatt des Kochsalzes kann man auch Salzsäure anwenden.

Wenn die Eigenschaften eines Calomels von den oben angegebenen abweichen, so sind in der Regel mehre fremde Beimengungen die Ursache. Am häufigsten sind es in Folge mangelhafter Darstellung anhängender Aetzsublimat, basisch salpetersaure Quecksilbersalze und endlich betrügerischer Weise zugesetzte Substanzen.

Zusätze der letzten Art lassen sich sehr leicht auffinden, indem sie meistens nach der Verflüchtigung des Calomels feuerbeständig zurückbleiben. So hat man im Handel einen solchen vorgefunden, welcher die Hälfte seines Gewichtes schwefelsauren Baryt enthielt. — Im Allgemeinen muss sich der Calomel ohne Rückstand sublimiren und geschmacklos seyn. Entwickeln sich beim Erhitzen rothe Dämpfe, so beweisen diese die Gegenwart von salpetersauren Quecksilbersalzen. Wird damit behafteter Calomel mit Wasser digerirt, wozu man etwas Salpetersäure gesetzt hat, so wird die Flüssigkeit alsdann, bei Zusatz von Alkali, basisches Oxydulsalz fallen lassen. Kalter Aether oder Weingeist dürfen, damit digerirt, keine Bestandtheile auflösen. War dies dennoch der Fall und geben die Flüssigkeiten mit Kalkwasser eine gelbe, oder mit Schwefelwasserstoff eine schwarze Fällung, so ist das Aufgelöste Sublimat. Es versteht sich von selbst, dass der Versuch, in der Wärme angestellt, ungültig ist, weil sich alsdann auch Spuren Calomel lösen. Setzt man dem Weingeiste nach der kalten Digestion Aetzkali zu, so wird der etwa aufgenommene Sublimat als gelbes Oxydhydrat niedergeschlagen.

Der Calomel gehört unter die allerwichtigsten officinellen Verbindungen und findet als Arzneimittel eine sehr häufige Anwendung, welche übrigens, bei seiner intensiven Wirkung, eine der Quantität nach nicht beträchtliche Consumtion zur Folge hat. Der Bedarf der Charité in Berlin für das Jahr 1835 betrug nur 8 Pfd. Im ausgedehntesten Maafsstabe findet die Darstellung des Calomels und zwar aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz in der Apothecary-Hall in London statt, eine Anstalt, welche nicht allein die Bevölkerung der Stadt (1,8 Million Menschen), sondern auch die Umgegend und zum grofsen Theil die Colonien versieht. Nach H. Rose's Bericht (*Ann. d. Chem. et de Phys.*, *Bd.* 21. *p.* 333.) verbrauchen die Ostindischen Armeen allein 30 Ctr. jährlich.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Quecksilberchlorür (s. d. Art.) durch andere Körper zerlegt wird, erfordert die gleichzeitige Anwendung anderer Arzneimittel von Seiten des Arztes Vorsicht und kann überhaupt nur mit einer gewissen Auswahl geschehen. Die Chlorverbindungen der Metalle, Salzsäure, Salmiak, ebenso Jod, die Mineralsäuren (Schwefel- und Salpetersäure), ferner Magnesia, reine und kohlensaure, die Alkalien, Ammoniak, Kermes und Goldschwefel in Gegenwart von Feuchtigkeit und endlich die Cyanverbindungen (wozu Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser etc. zu rechnen sind), müssen von den ärztlichen Vorschriften worin Calomel vorkommt, immer ausgeschlossen bleiben. *K.*

Calorimeter, ein Instrument, welches, obschon sein Name dasselbe bedeutet wie Thermometer, sich doch durch seine Einrichtung und seinen Zweck wesentlich von diesem unterscheidet; es ist bestimmt, die Quantität der Wärme zu messen, während das Thermometer unmittelbar nur die Messung der Intensität der Wärme, d. h. der Temperatur zum Ziele hat.

Um den Gebrauch und Nutzen des Calorimeters gehörig einzusehen, hat man den Unterschied zwischen Temperatur und Wärmemenge wohl aufzufassen. Unter Temperatur, welche bei der Wärme dasselbe bedeutet wie Helligkeit beim Licht, verstehen wir die fühlbare Wärme, für welche wir eben in unserm Gefühl ein rohes und beschränktes, in der Ausdehnung verschiedener Körper, namentlich der Gase, aber ein genaues

und umfangsreicheres Maafs besitzen. Wärmemenge ist dagegen die Summe der in einem Körper enthaltenen Wärme; sie kann nicht durch das Gefühl beurtheilt werden, nicht einmal annähernd, wohl aber lässt sie sich messen durch den Wärme-Effect, den sie auf Körper ausübt. Es ist indess zu bemerken, dass, da wir keinem Körper seine Wärme ganz entziehen können, wir auch nicht im Stande sind, absolute Wärmemengen zu messen; es lassen sich nur Unterschiede solcher Mengen oder Wärmemengen zwischen bestimmten Temperaturgrenzen messen.

Körper von gleicher Masse und gleicher Beschaffenheit, aber ungleicher Temperatur enthalten natürlich auch ungleiche Wärmemengen; allein, wenn Masse oder Beschaffenheit oder beide Elemente ungleich sind, können sie selbst bei gleicher Temperatur sehr verschiedene Wärmemengen einschliefsen. So, um zunächst bei Ungleichheit der Masse zu verweilen, leuchtet von selbst ein, dass ein Pfund Wasser nur halb so viel Wärme enthalten kann als zwei Pfund Wasser von derselben Temperatur.

Die Erfahrung lehrt aber auch, dass, bei gleicher Temperatur und gleicher Masse mehrer Körper, die Wärmemenge in ihnen sehr ungleich seyn kann, je nach ihrem Aggregatzustande und der Natur des Stoffs, aus denen sie bestehen.

So ist bekannt, dass, wenn starre Körper zum Schmelzen oder flüssige zum Sieden gebracht werden, während des Schmelzens oder Siedens die Temperatur nicht steigt, ungeachtet dem Körper aus der Wärmequelle, welche diese Vorgänge unterhält, fortwährend Wärme zugeführt wird. Es muss also bei gleicher Temperatur der Körper im flüssigen Zustande eine gröfsere Wärmemenge enthalten als im starren, und eben so im dampfförmigen eine gröfsere als im flüssigen. Dem ist auch wirklich so; Wasser von 0° enthält mehr Wärme als Eis von 0°, und Dampf von 100° mehr als Wasser von 100°. Diese vom Aggregatzustande bedingten Unterschiede der Wärmemenge in einem Körper nennt man latente Wärme.

Endlich sind unter sonst gleichen Umständen die Wärmemengen in den Körpern verschieden nach der Natur derselben. Man erkennt dies an den ungleichen Wärmemengen, welche verschiedenartige Körper, bei übrigens gleichem Aggregatzustande, erfordern, um von einer Temperatur auf eine andere gebracht zu werden. Schüttelt man ein Pfund Wasser von 10° mit einem Pfunde Quecksilber von 100°, so besitzt das Gemenge, nach Ausgleichung der Temperatur, nicht 55° oder die mittlere von beiden Temperaturen, sondern nur 12°,9. Es ist also klar, dass das Wasser, um sich von 10° auf 12°,9, mithin um nur 2°,9 zu erwärmen, eine eben so grofse Wärmemenge gebrauchte, als das Quecksilber verlor, um von 100° auf 12°,9 folglich um 87°,1 zu erkalten. Um einen Grad in Temperatur zu steigen oder zu sinken, braucht demnach dem Quecksilber nur $^1/_{30}$ der Wärmemenge gegeben oder entzogen zu werden, welche eine gleiche Masse Wasser zu derselben Temperaturveränderung erfordern würde. Das ist, was man Wärmecapacität oder specifische Wärme der Körper nennt.

Diese Erscheinungen, welche den Begriff von Wärmemenge hervorgerufen, haben auch die Mittel geliefert, dieselbe zu messen, und die zu dem Ende construirten Instrumente sind es, welche man mit dem lateinisch-griechischen Namen Calorimeter (Wärmemesser) belegt hat.

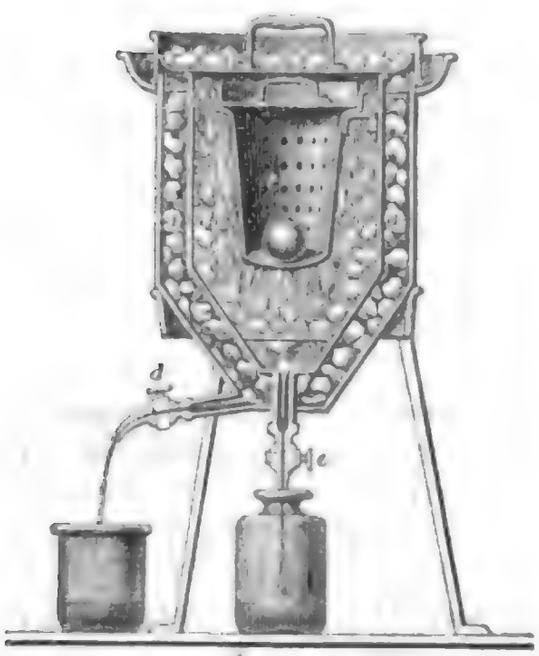
Es giebt zweierlei Instrumente dieses Namens. Bei dem einen be-

nutzt man als Mittel zur Wärmemessung die latente Wärme, bei dem andern die specifische. Ein drittes Instrument, bei dem man von der Wärme-Ausstrahlung Gebrauch macht, wird in der Regel nicht zu den Calorimetern gezählt, obwohl es ganz die Zwecke derselben erfüllt.

Zu der ersten Art gehört das Calorimeter von Laplace und Lavoisier, das älteste von allen *). Man nennt es auch wohl Eis-Calorimeter, obwohl die Anwendung des Eises nicht das Wesentliche dabei ist. Das Princip desselben liegt in der Benutzung der latenten Wärme oder vielmehr derjenigen Wärme, welche ein starrer Körper, der sich auf seinem Schmelzpunkte befindet, verschluckt, um, ohne Aenderung der Temperatur, in den flüssigen Zustand überzugehen. Dazu könnte mehr als ein starrer Körper gebraucht werden; das Eis ist jedoch am geeignetsten dazu. Der unmittelbare Zweck des Instruments besteht darin, die Wärmemenge, welche ein Körper von höherer Temperatur bis zu seiner Erkaltung auf 0° verliert, oder auch die, welche bei chemischen Verbindungen, namentlich Verbrennungsprocessen, entbunden wird, zu messen durch die Eismengen von 0°, welche dadurch zu Wasser von 0° geschmolzen werden.

Zum erstern Behuf hat das Instrument folgende Einrichtung (Fig. 2.).

Fig. 2.



Drei Gefäfse von Blech *a*, *b*, *c* umschliefsen einander, die beiden äufseren sind unten mit Hähnen *d* und *e* versehen, und oben durch einen gemeinschaftlichen Deckel verschlossen; das innerste *c* aber, das keinen Hahn besitzt, hat einen Deckel für sich. Die beiden Zwischenräume der drei Gefäfse und der obere schüsselförmige Deckel werden mit zerstofsenem Eise gefüllt und in das Gefäfs *c* wird der auf seine Wärmemenge zu untersuchende Körper gebracht, der demnach allseitig von Eis umgeben ist. Die äufsere Eishülle dient nur zur Ahhaltung der Temperatur der Umgebung, und was diese von ihr schmilzt, wird durch den Hahn abgelassen. Die innere Eishülle dagegen ist bestimmt zur Auffangung der von dem Körper in *c* ausgehenden Wärmemenge, und liefert durch die Eismengen, welche geschmolzen werden und als Wasser von 0° durch den Hahn *e* in die darunter gestellte Flasche abfliefsen, ein genaues Maafs derselben.

Soll das Instrument seinen Zweck erfüllen, so müssen nothwendig drei Bedingungen erfüllt werden. Es muss 1) das Gewicht des zu untersuchenden Körpers und die Temperatur desselben bei Einbringung in das Gefäfs *c* genau bekannt seyn; 2) das Eis keine niedrigere Temperatur als 0° besitzen, und 3) alles aus der Schmelzung des innern Eises ent-

*) Miom de l'Academie de Paris 1780. p. 355 oder Crell's chemische Annal. 1787. Bd. I. S. 263. 344. 346 u. Bd. II. S. 62.

standene Wasser genau aufgefangen werden, nichts am Eise haften bleiben.

Die erste Bedingung wird durch sorgfältige Wägung des Körpers und durch Erwärmung desselben in einem dazu geeigneten Bade erfüllt. Der zweiten wird schon genügt, wenn die äufsere Eishülle einige Zeit in langsamer Schmelzung begriffen ist. Die dritte ist die schwierigste; annähernd wird sie erfüllt, indem man zuvor eiskaltes Wasser auf das Eis giefst, und unten abfliefsen lässt, was abfliefsen will. Es bleibt dann ungefähr so viel Wasser am Eise haften, als bei der Schmelzung haften geblieben seyn würde, und das beim Versuch abfliefsende Wasser ist nahezu das aus der Schmelzung entstandene. Natürlich kann dies nur richtig seyn, wenn die Eismasse durch die Schmelzung nicht merklich verringert wird; allein selbst wenn dies nicht der Fall ist, bleibt hierin eine Quelle von Fehlern und Unsicherheiten, die sich nicht ganz entfernen lässt und welche bewirkt, dass das Instrument in der Wirklichkeit nicht ganz das leistet, was seine so einfache Idee zu versprechen scheint. Deshalb und auch wegen der bedeutenden Dimensionen, in welchen das Instrument ausgeführt werden muss, hat man in neuerer Zeit wenig Gebrauch von ihm gemacht.

Davon abgesehen ist die Eismenge von 0°, welche zu Wasser von 0° geschmolzen wird, das Maafs der Wärmemenge, welche der in c befindliche Körper verliert, um von einer höhern Temperatur bis 0° zu erkalten. Stellt man den Versuch mit gleichen und bis zu gleicher Temperatur erwärmten Massen verschiedenartiger Körper an, so findet man, dass sie im Allgemeinen verschiedene Eismengen schmelzen. Bringt man z. B. nach einander ein Pfund Kupfer und ein Pfund Zinn, beide auf 75° C. erwärmt, in den Apparat, so findet sich, dass das erstere 0,095 und das letztere 0,056 Pfund Eis schmilzt. Die zur Schmelzung dieser Eismassen erforderlichen Wärmemengen sind nun identisch mit denen, welche in einem Pfunde von jedem Metall bei 75° C. mehr als bei 0° enthalten sind.

In der Regel verknüpft man mit diesen Versuchen die Absicht, die specifische Wärme der Körper zu bestimmen. Dies geschieht mit Hülfe des Satzes, der aus dem vorhin Gesagten einleuchten wird, dass die Wärmemenge w', welche oberhalb 0° in einem Körper enthalten ist, ausgedrückt wird durch das Product aus der Masse m', der specifischen Wärme c' und der Temperatur t' (diese von 0° an gezählt) des Körpers. Für einem zweiten Körper die analogen Gröfsen mit w'', m'', c'', t'' bezeichnend, hat man also:

$$m' c' t' = w' \quad ; \quad m'' c'' t'' = w''.$$

Da die im Calorimeter geschmolzenen Eismassen den Gröfsen w', w'' proportional sind, so lässt sich dann aus diesen Gleichungen leicht das Verhältniss der specifischen Wärme zweier Körper herleiten. Sind Massen und Temperaturen, wie im obigen Beispiele, gleich, so hat man unmittelbar $c' : c'' :: w' : w''$.

Dieselbe Methode ist auch auf flüssige Körper anwendbar. Sie erleidet nicht einmal eine Abänderung, wenn die Flüssigkeit von der Art ist, wie Wasser, Alkohol etc., dass man sie ohne Nachtheil in das innere Blechgefäfs schütten darf (wenn dieses nicht durchlöchert oder durch einen Drahtkorb ersetzt ist, was wohl der leichtern Wärmemittheilung zu geschehen pflegt). Man kann auf diese Weise finden, dass ein Pfund Wasser von 75° C. gerade ein Pfund Eis schmilzt. Meistens sind aber die

Flüssigkeiten von der Art, dass man sie nicht unmittelbar in den innern Behälter bringen darf, sie in Glasgefäfsen einschliefsen muss und nur mit diesen dem Versuch unterwerfen kann. Dann findet man direct nur die Wärmemenge oder die specifische Wärme des Systems von beiden. Man braucht aber dann nur das Gefäfs folgweis leer und gefüllt in den Apparat zu bringen, und in beiden Fällen die geschmolzenen Eismassen messen. Sind m', c', t', ϖ' die bezeichneten Gröfsen für die Flüssigkeiten, m, c, t, ϖ die analogen für das leere Glas und gilt t' auch für das gefüllte, so erhält man dann c' mittelst der beiden Gleichungen.

$$m\,c\,t = \varpi \quad ; \quad m\,c\,t' + m'\,c'\,t' = \varpi'.$$

Aehnlich ist der Gebrauch des Calorimeters, wenn man mit demselben die bei chemischen Verbindungen sich entwickelnden oder verschwindenden Wärmemengen bestimmen will. Handelt es sich z. B. darum, die bei der Vermischung von Schwefelsäure und Wasser frei werdende Wärmemenge zu messen, so muss man beide Flüssigkeiten zuvor auf 0° erkalten, und sie in ein Gefäfs von solcher Einrichtung einschliefsen, dass sie, anfangs getrennt, innerhalb des Calorimeters mit einander vermischt werden können. Die bei der Vermischung entbundene Wärmemenge schmilzt dann die entsprechende Menge Eis. Es muss jedoch die specifische Wärme des entstandenen Gemisches berücksichtigt werden, da das entstandene Gemisch in der Regel bei 0° eine andere Wärmemenge enthält als bei derselben Temperatur die Summe seiner Bestandtheile vor der Vermischung. Die Differenz dieser Wärmemengen, aus den specifischen Wärmen des Gemisches und seiner Bestandtheile berechnet, muss, je nach ihrem Zeichen, der durch die Eisschmelzung gegebenen Wärmemenge addirt oder von ihr subtrahirt werden.

Um die bei Vermischung von Substanzen, z. B. bei Auflösung gewisser Salze in Wasser, entstehende Kälte oder verschwindende Wärmemenge zu messen, hätte man analog zu verfahren. Man hätte die Substanzen, zuvor auf die Temperatur t erwärmt, in das Calorimeter zu bringen, daselbst zu vermischen und die geschmolzene Eismenge ϖ zu bestimmen, dann das Gemisch herauszunehmen, abermals, auf die Temperatur t erwärmt, in dem Apparat erkalten zu lassen, und wiederum die Menge ϖ' des geschmolzenen Eises zu messen. Der Unterschied beider Eismengen repräsentirt die bei der Vermischung verschwundene Wärmemenge, freilich ohne Rücksicht auf den Einfluss, den die specifische Wärme des entstandenen Gemisches dabei ausgeübt haben kann.

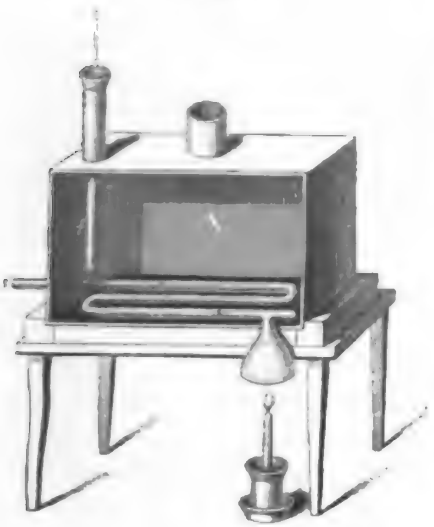
Soll endlich die bei der Verbrennung erzeugte Wärmemenge gemessen werden, so muss der innere Behälter, in welchen der zu verbrennende Körper gebracht wird, mit einem durch die Eishülle gelegten Rohre versehen seyn, um diesem Körper die zur Verbrennung nöthigen Gase (Sauerstoff oder atmosphärische Luft) zuzuführen und zwar abgekühlt auf Null; ebenso muss ein zweites Rohr die gasförmigen Producte der Verbrennung (wenn solche sich bilden) fortleiten. Diese Gattung von Versuchen ist indess mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft und schwerlich ist dabei eine grofse Genauigkeit zu erreichen. Indess haben Lavoisier und Laplace sie doch auf Wasserstoff, Kohle, Phosphor, Baumöl und Wachs angewandt, und wenigstens annähernde Resultate erhalten.

Auch noch zu anderen Messungen, zur Bestimmung der latenten Wärme von Dämpfen, der beim Athmen entwickelten Wärmemenge u. s. w. ist das beschriebene Calorimeter anwendbar, doch nicht mit der Sicherheit und Bequemlichkeit wie das folgende.

Das zweite Calorimeter beruht, wie schon gesagt, auf Benutzung der specifischen Wärme. Es misst nämlich die Wärmemengen durch die Temperatur-Erhöhungen, welche sie in einem bestimmten Gewichte von Wasser hervorbringen. Man nennt es daher auch Wasser-Calorimeter, wiewohl statt des Wassers auch andere Flüssigkeiten angewandt werden könnten. Es ist im Jahre 1812 von Rumford beschrieben und angewandt*), und hat von späteren Physikern noch Verbesserungen in einzelnen Punkten erfahren.

Rumford verband mit seinem Instrumente vorzugsweise die Absicht, die bei Verbrennungsprocessen entwickelten Wärmemengen zu messen und hatte ihm dem zufolge nachstehende Einrichtung gegeben (Fig. 3.). Ein Blechkasten, 8 Zoll lang, 4,5 Zoll breit und eben so hoch, steht mittelst eines Holzrahmens auf vier dünnen Füfsen. In dem Kasten, zwei Linien über dem Boden, macht eine platte Kühlschlange in einer Horizontalebene drei halbe Umgänge und mündet einerseits nach unten in einem Trichter, andrerseits nach oben in einer Röhre. Unter dem Trichter werden die Substanzen verbrannt, deren Wärme-Erzeugung gemessen werden soll. Der Kasten ist mit Wasser gefüllt, das durch die mittlere Oeffnung im Deckel eingegossen wird. Um die Erwärmung desselben zu messen, ist durch eine zweite Oeffnung im Deckel ein Thermometer eingelassen, dessen cylindrischer Behälter fast die ganze Fläche der Flüssigkeit oberhalb des Kühlrohrs einnimmt.

Fig. 3.



Wenn alle bei der Verbrennung erzeugte Wärme von dem Apparat aufgenommen würde, so wäre sie offenbar gleich

$$(mc + m' c' + m'' c'') t,$$

worin, die Gröfsen in der frühern Bedeutung genommen, das erste Product sich auf das Wasser, das zweite auf das Thermometer und das dritte auf die übrigen Theile des Calorimeters bezieht, t aber die gemeinschaftliche Temperatur aller drei Massen ist. Allein aufserdem entweicht ein Theil der Wärme durch die Wände des Instruments in die umgebende, und ein andrer Theil tritt offenbar gar nicht ein, da die Verbrennung nicht innerhalb, sondern aufserhalb des Instruments geschieht. Den ersten Fehler vermeidet Rumford dadurch, dass er erstlich den Verbrennungsprocess nur so lange unterhält, dass das Wasser sich nicht um mehr als einen oder ein Paar Grade erwärmt, und dann giebt er diesem zu Anfange des Versuchs eine Temperatur, die um eben so viele Grade unterhalb der Temperatur der umgebenden Luft liegt, als die am Ende des Versuchs stattfindende über derselben liegt. Dadurch werden zwei gleiche Fehler im entgegengesetzten Sinne hervorgerufen, die also einander aufheben. Die Geringfügigkeit der Erwärmung des Wassers macht auch den Fehler unbedeutend, der bei gröfserem Werth derselben daraus ent-

*) Gilb. Annal. Bd. 44. S. 1 u. Bd. 45. S. 1.

spricht, dass die specifische Wärme des Wassers mit der Temperatur veränderlich ist.

Der zweite Verlust ist bei Rumford nicht aufgehoben. Dulong hat ihn bei einer neuern Untersuchung dadurch vermieden, dass er die Verbrennung innerhalb eines ähnlichen Apparats bewerkstelligt *).

Wir erwähnen dieses hier nur vorläufig, um in den Art. Verbrennung, Wärme, Wärme-Entwicklung, Wärme, latente, Wärme, specifische, ausführlich darauf zurückzukommen.

P.

Calorimotor (Deflagrator) nennt man einen zur Hervorbringung starker Wärmewirkungen bestimmten Volta'schen Apparat, bestehend aus einem oder einigen wenigen Plattenpaaren von bedeutender Flächengröfse. Das erste unter diesem Namen beschriebene Instrument stammt von dem Amerikaner Hare **) her, später wurde ein noch gröfseres der Art von Children ***) construirt; beide bestanden aus einer gewissen Anzahl von Zink- und Kupferplatten (ersteres aus 20 Paaren von 19 Quadratzoll Gröfse, letzteres aus 81 Zink- und 42 Kupferplatten, jede von 32 Quadratfufs Gröfse), die einander sehr nahe standen, mit einer gut leitenden Flüssigkeit (ersteres mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure, 2 Kochsalz und 7 Wasser oder Wasser mit einer schwachen alkalischen Lösung; letzteres mit einem Gemisch von 50 Thln. Wasser, $^3/_4$ Thln. Salpetersäure und $^1/_4$ Thl. Schwefelsäure) geladen und so verbunden waren, dass sie ein einziges Plattenpaar darstellten. In neuerer Zeit hat Offerhaus †) diese Instrumente dadurch sehr vereinfacht und auf ein kleines Volum gebracht, dass er von jedem Metalle nur eine einzige Platte nimmt, und beide Platten spiralförmig in einander aufrollt, so jedoch, dass sie sich nirgends berühren, was durch zwischen gelegte Holzstücke bewerkstelligt wird; bei seinem Instrument hielt jede Platte (die negative jedoch nur aus Messing bestehend) 15 Fufs in der Länge und 1,3 Fufs in der Breite. Zwei an beide Platten gelöthete Quecksilbernäpfchen gaben dann das Mittel zur Schliefsung der Kette. Zur Ladung dieses Instruments bedient man sich am besten des von Faraday ††) empfohlenen Gemisches aus 200 Thln. Wasser, 4,5 Thln. Vitriolöl und 4 Thn. Salpetersäure. Eine stärkere Wirkung bekommt man, nach der vom Engländer Roberts gemachten Erfahrung †††), wenn man das Kupfer in diesem Instrumente durch Eisen ersetzt und zugleich das Zink amalgamirt. Man hat aber dann die Salpetersäure aus der Flüssigkeit fortzulassen, und blofs ein Gemisch von 20 Thln. Wasser mit 1 Thl Vitriol und Wasser anzuwenden.

Eine ungleich kräftigere und zugleich constante Wirkung bekommt man von den Instrumenten, die nach dem Princip der Ketten mit zwei Flüssigkeiten construirt sind. Die stärkste Wirkung giebt die Grove'sche oder die Bunsen'sche Kette, d. h. diejenige, wo das Zink, amalgamirt, in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thle. Wasser) und das negative Element (Platin oder Kohle) in Salpetersäure

---

*) Poggend. Annal. Bd. 45. S. 462.
**) Silliman's American. J. Vol. V. p. 97.
***) Gilbert's Ann. Bd. LII. S. 353.
†) Gilbert's Ann. Bd. LXIX. S. 198.
††) Pogg. Ann. Bd. 36. S. 517.
†††) Pogg. Ann. Bd 50. S. 255.

von mindestens 1,35 specif. Gew. steht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäfs getrennt sind. Eine Kette dieser Art von wenigen Quadratzoll Oberfläche leistet mehr als eine von Quadratfufs Gröfse nach der ältern Einrichtung.

Dass übrigens ein Volta'scher Apparat von einem oder einigen wenigen Plattenpaaren eine stärkere Glühwirkung zeigt als eine Batterie von gleicher Gesammtfläche der Metalle, aber vielen Plattenpaaren, hat seinen Grund in dem aus dem chemischen Fundamentalgesetz hervorgehenden Satze, dass, bei Gleichheit der Gesammtfläche der Metalle, der *Strom* das Maximum seiner Stärke besitzt, wenn der Widerstand des *Schliefsdrahtes* dem Widerstande in der Batterie gleich ist. Da nun die Temperaturerhöhung zur Stromstärke, als andererseits der letztern Widerstand zur Zahl der Plattenpaare, in einem geraden Verhältniss steht (und zwar unter der genannten Bedingung, in einem quadratischen Verhältniss), so muss diese Zahl desto geringer seyn, je kleiner der Widerstand des Drahts ist, der zum Glühen gebracht werden soll. Daher ist zum Erglühen von Kohlen oder von langen, sehr dünnen Drähten eine gröfsere Plattenzahl erforderlich, wenn man das Maximum der Wirkung erreichen will, als bei einem kurzen und dicken Drahte von gleicher Masse und gleichem Material. *P.*

Calstronbaryt hat Shepard ein nordamerikanisches Fossil genannt, weil es aus kohlensaurem Kalk und Strontian, und schwefelsaurem Baryt bestehen soll. *R.*

Campescheholz. (Blauholz; *Lignum campechianum*; *bois de Campêche*; *logwood.*) Das Holz von Haematoxylon campechianum, eines in Südamerika wachsenden grofsen Baumes aus der Familie der Leguminosen. Es wird, wiewohl selten, in der Heilkunde als schwach zusammenziehendes, stärkendes Mittel angewendet. Wichtiger ist sein Gebrauch in der Färberei.

Das Campescheholz enthält nach der Analyse von Chevreul: flüchtiges Oel; einen fetten oder harzigen Stoff; Hämatin; einen braunen unlöslichen Stoff; pflanzenleimartige Substanz; Salze von Kali, Ammoniak und Kalk mit Essigsäure, Kleesäure, Salzsäure und Schwefelsäure; Holzfaser und in der Asche derselben Thonerde, Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

Das Hämatoxylin (*Hématine*, *Hämatoxylin*) ist der Farbstoff des Campescheholzes, dessen Eigenschaften das Verhalten und die Anwendung des Holzes bedingen, weshalb davon das Wichtigste hier angeführt wird. Das Weitere findet sich unter Hämatoxylin. Man erhält diesen Farbstoff in rothgelben Krystallblättchen, wenn das wässrige Extract des Campescheholzes mit Alkohol behandelt und diese Auflösung concentrirt und mit etwas Wasser vermischt wird. Das Hämatoxylin ist in 1000 Thln. Wasser löslich; es wird von Säuren, Zinnoxyd, Alaun und den essigsauren Salzen roth gefärbt; die Salzbasen ertheilen demselben eine purpurne, violette, blaue Farbe; die Alkalien lösen es mit blauer Farbe; die alkalischen Erden, die Erden und die Metalloxyde bilden damit blaue Niederschläge, wenn die Base vorherrscht, und violette oder purpurfarbene, wenn sie mit Hämatoxylin gesättigt sind. Von neutralen Salzen wird es nicht verändert. Die blaue Verbindung des Hämatoxylins mit Kupferoxyd und Thonerde ist dauerhaft, und auf Wolle befestigt von Indigo nur dadurch zu unterscheiden, dass sie durch starke Mineralsäuren in Gelb verändert wird,

was bei diesem nicht der Fall ist. Das Hämatoxylin fällt die Leimlösung mit rother Farbe; Salpetersäure und kaustisches Alkali zerstören es schnell unter starker Aufnahme von Sauerstoff.

Das Hämatoxylin lässt sich desoxydiren. Durch Schwefelwasserstoff wird seine Auflösung gänzlich entfärbt. Kuhlmann beobachtete, dass wenn zu einem Decoct des Blauholzes ein wenig Salzsäure gesetzt und ein Stück Zink hineingelegt wird, die dunkle Farbe in Braun und in Gelb übergeht, während sich eine Menge von kleinen, weifsgrauen Krystallen absetzt, welche entweder reducirtes Hämatoxylin oder eine Verbindung desselben mit Zinkoxyd sind. An der Luft färben sich diese Krystalle roth. Es ist wahrscheinlich, dass das Campescheholz diesen Farbstoff theilweise in desoxydirtem Zustande enthält, da es mit der Zeit eine höhere Farbe annimmt, auch die Scheiten desselben äufserlich schwärzlich braun, innerlich nur gelbroth aussehen.

Der aufserdem noch von Chevreul in dem Campescheholze gefundene braune unlösliche Stoff besitzt Aehnlichkeit mit Gerbsäureabsatz. Die Auflösung desselben fällt stark die Leimauflösung. Es ist möglich, dass diese braune Substanz nichts anderes ist, als der Absatz des Farbstoffes selbst, gebildet durch den Einfluss der Luft beim Eindampfen der Campescheinfusion. Dies scheint bestätigt, indem jene braune Substanz stets eine Portion Hämatoxylin enthält, und das im Handel vorkommende Blauholzextract das Holz nicht vollständig ersetzt, weil der bei der Bereitung desselben oxydirte Farbstoff zum Theil unlöslich geworden ist.

Die Farben, welche mit dem Campescheholze auf Stoffen erzeugt werden, sind nicht solide und mehr intensiv als lebhaft. Vermittelst geeigneter Beizmittel dient es auf Wolle, Seide, Baumwolle, violette und blaue Farben hervorzubringen. Es ist ferner mit Eisenbeizen zum Schwarz- und Graufärben ganz besonders geeignet. Das damit auf Kattun befestigte Schwarz ist gegen Luft, Licht und Seife sehr beständig; durch Potasche wird es gelbbraun. Das Campescheholz wird auch zu Nüançen von Braun und Oliv, so wie zur Tintenbereitung benutzt. S.

Camphen ist die allgemeine Benennung für jedes ätherische Oel, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff in den Atomverhältnissen von C_5H_8 zusammengesetzt ist und sich direct mit Salzsäure, entweder zu einer festen camphorähnlichen oder zu einer flüchtigen Verbindung, vereinigt. Camphen insbesondere, heifst noch das Terpentinöl, weil es der Typus der hierher gehörigen Oele ist.

Dumas bezeichnete mit Camphen das Oel, welches durch Zersetzung aus dem festen chlorwasserstoffsauren Terpentinöl abgeschieden und von Planchet und Sell, Dadyl genannt worden ist. Laurent stellt unter dem Namen Camphen eine Verbindung von $C_{20}H_{32}$ als Radical einer Reihe auf, deren Glieder das Caryophyllin, das Eugenin und das Nelkenöl sind. (*Annal. de Chim. et de Phys., Fevr.* 1836. *p.* 126 — 146.)

Die Geschichte der Camphene beginnt mit der Untersuchung über die Zusammensetzung der ätherischen Oele von Saussure (*Ann. d. Chim. et de Phys.* 13, 259 *u.* 337), Göbel (*Tromsd. n. Journ. d. Pharm.* 5. 2, 16) und Houtou-Labillardière. Die feste krystallinische Verbindung des Terpentinöls mit Salzsäure ist von Kind entdeckt und künstlicher Camphor genannt worden. Dessen Zusammensetzung und die des Terpentinöls wurde auch von Oppermann (*Poggend. Ann. XXII.* 193) untersucht, allein die analytischen Resultate der Ge-

nannten entbehren wegen Unvollkommenheit der Methode der Uebereinstimmung und vollständigen Richtigkeit. Später analysirte Dumas das Terpentinöl und das Citronöl und bestimmte die Dampfdichte des erstern (*Lieb. Ann. Bd.* 6. *S.* 245). Blanchet und Sell bestätigten in einer ausführlichen Arbeit dessen Resultate und erweiterten wesentlich die Kenntnisse über die Gruppe der sauerstofffreien Oele (*Lieb. Ann. Bd.* 6. *S.* 259). Soubeiran und Capitaine untersuchten in ihrer Arbeit über die ätherischen Oele namentlich das Verhalten derselben gegen das polarisirte Licht und schlugen als allgemeine Bezeichnung derselben den Namen Camphen vor. (*Lieb. Ann. Bd.* 34. *S.* 811.) Hieran schliefst sich als Vervollständigung die Arbeit von Deville über das Terpentinöl. (*Lieb. Ann. Bd.* 37. *S.* 176.)

Zu den Camphenen werden bis jetzt die folgenden Oele gerechnet: das Terpentinöl, das Citronöl, das Pomeranzenöl, das Copaivabalsamöl, das Wachholderbeeröl, das Cubebenöl und das Pfefferöl. Ihrer Zusammensetzung nach gehören hierher auch die indifferenten Oele des Nelkenöls und des Baldrianöls, obgleich Verbindungen derselben mit Salzsäure nicht dargestellt worden sind. Das Bergamottöl scheint das Gemenge eines Camphens mit dem Hydrat desselben zu seyn. Auch das Caoutschin besitzt die gröfste Analogie mit den Camphen, allein es soll für sich betrachtet werden, weil es kein natürliches Product ist und weil sein Verhalten gegen das polarisirte Licht nicht studirt worden ist.

Die Camphene sind ganz besonders ausgezeichnet dadurch, dass ein jedes der zu denselben gehörigen ätherischen Oele, in Folge einer erlittenen starken chemischen Einwirkung, in eine oder mehre isomere Modificationen übergeführt werden kann. Die aus einem Camphen entstandenen isomeren Modificationen sind unter sich verschieden, je nachdem sie das Product einer einfachen oder einer doppelten successiven Reaction sind.

Die Camphene werden daher nach diesen verschiedenen Zuständen in drei verschiedenen Ordnungen betrachtet.

Die natürlichen ätherischen Oele bilden die Camphene der ersten Ordnung und werden vorzugsweise Camphene genannt. Die isomeren Modificationen, welche durch einfache chemische Reaction aus den Camphenen der ersten Ordnung entstehen, sind die Camphene der zweiten Ordnung und erhalten die allgemeine Bezeichnung Campherene. In ihren einzelnen Benennungen sind sie durch die Endigung ēn ausgezeichnet. Camphene der dritten Ordnung sind endlich diejenigen isomeren Modificationen, welche entweder durch einfache Reaction aus denen der zweiten Ordnung, oder durch doppelte Reaction aus denen der ersten Ordnung entstanden sind. Ihre Namen erhalten die Endigung ilen und im Allgemeinen heifsen sie Camphilene, z. B.:

Camphene

der ersten Ordnung, eigentliche Camphene.	der zweiten Ordnung, Campherene.	der dritten Ordnung, Camphilene.
Terpentinöl,	Tereben,	Terebilen,
Citronöl	Citren	Citrilen
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

In Folge der einfachen Reaction auf ein Camphen können aus dem-

selben gleichzeitig mehre Camphene der zweiten Ordnung und durch weitere Reaction aus diesen wieder mehre Camphene der dritten Ordnung gebildet werden. In diesem Falle sind zur Unterscheidung noch besondere Namen auf passende Weise entlehnt und in ihren Endigungen den obigen analog gebildet worden. So entstehen z. B. aus dem Terpentinöl zwei Camphene der zweiten Ordnung, das Tereben und das Colophen und aus diesen wieder zwei Camphene der dritten Ordnung, das Terebilen und das Colophilen.

Camphene der ersten Ordnung.

Eigentliche Camphene.

Zusammensetzung. Sämmtliche Camphene bestehen in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	88,46
Wasserstoff	11,54

dem Volumen nach:

	Specif. Gew.
5 Vol. Kohlenstoffdampf	4,21395
8 Vol. Wasserstoffgas	0,55040
1 Vol. Camphendampf	4,76435

Die einfachste Formel für die Zusammensetzung der Camphene wird demnach durch C_5H_8 ausgedrückt. Ihre Atomgewichte sind aber verschieden grofs, weil in ihren chlorwasserstoffsauren Verbindungen mit 1 At. Chlorwasserstoffsäure, entweder das Doppelte, oder das Dreifache oder das Vierfache von C_5H_8 verbunden ist. Die Zusammensetzung der einzelnen Camphene wird daher durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$4\ (C_5H_8) = C_{20}H_{32}$	$3\ (C_5H_8) = C_{15}H_{24}$	$2\ (C_5H_8) = C_{10}H_{16}$
Terpentinöl.	Cubebenöl Pfefferöl? Wachholderöl.	Citronöl Pomeranzenöl Capaivaöl.

Darstellung. Die im Grofsen durch Destillation verschiedener Pflanzenstoffe mit Wasser gewonnenen ätherischen Oele sind stets verunreinigt mit Wasser und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Harzen), welche unter dem Einflusse der Luft aus denselben entstehen. Sie werden durch Digestion mit Chlorcalcium und nachheriger Rectification erforderlichen Falls über Kalium in reinem Zustande erhalten.

Eigenschaften. Die reinen Camphene sind leicht flüssig, flüchtig, leichter als Wasser; sie sind farblos, allein sie färben sich leicht an der Luft und nehmen eine gelbliche Farbe an; bei Abschluss der Luft destillirt, sind sie fast geruchlos, erhalten aber in Berührung mit derselben einen, meist sehr starken aromatischen Geruch. Ihr Geschmack ist brennend aromatisch.

Als wesentlicher Character der Camphene der ersten Ordnung, im Gegensatz zu denen der zweiten und dritten Ordnung, erscheint: das allen ersteren gemeinsame Vermögen der Circularpolarisation (s. dies. Art.).

Ueber die besonderen Eigenschaften der einzelnen Camphene vergleiche man die Art: ätherische Oele, Terpentinöl, Citronöl u. s. w., und über Dichte, Dampfdichte, Siedpunkt und Rotationsvermögen derselben und ihrer Verbindungen die unten folgende Tabelle.

Verbindungen der Camphene.

Camphenoxyd.

Das Terpentinöl kommt in dem Terpentin mit einem Harze gemengt vor, welches bei der Destillation als Colophonium zurückbleibt und hinsichtlich seiner Zusammensetzung, nach der Analyse von Blanchet und Sell, als das Oxyd des Terpentinöls anzusehen ist (s. Colophonium).

Ebenso hinterbleibt bei der Destillation des Copaivaöls aus dem Copaivabalsam ein Harz, welches nach Rose's Analyse ein Oxyd des Copaivaöls ist (s. Copaivabalsamharz).

Die sämmtlichen Camphene nehmen mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft auf und verwandeln sich dadurch in harzartige Körper, welche höchstwahrscheinlich ihrer Zusammensetzung nach in derselben einfachen Beziehung zu den Camphenen stehen, wie die genannten Oele zu ihren Harzen.

Camphenhydrat.

Wenn Camphene in wasserhaltigem Zustande oder mit Wasser in Berührung längere Zeit aufbewahrt werden, so bilden sich in mehren derselben krystallinische Verbindungen von Camphen mit Wasser. Es ist wahrscheinlich, dass auch mehre der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele Gemenge von Camphenen mit Hydraten derselben sind (Bergamottöl).

Terpentinölhydrat (Terpentinstearopten, Terpentinölcampher). Zusammensetzung (Blanchet und Sell): $C_{20}H_{32} + 4\ H_2O$. Wird nur aus altem, mit Wasser rectificirtem Terpentinöl erhalten, wenn dasselbe längere Zeit in einem Destillirapparate einer Temperatur von 50° ausgesetzt wird, entweder als Sublimat oder indem es sich aus dem Destillate scheidet. Es krystallisirt in graden, rechtwinkligen oder rhomboidischen, büschelförmig vereinten Säulen; es schmilzt bei 150° und verdampft bei 150° bis 155° ohne Zersetzung, ist leicht sublimirbar und verdampft in der Lichtflamme oder auf glühenden Kohlen, ohne sich zu entzünden. Es ist löslich in 200 Thln. kaltem, in 20 Thln. kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen; aus Mohnöl ist es krystallisirbar, aus Terpentinöl unkrystallisirbar, aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Wasser gefällt.

Dumas und Peligot untersuchten einen krystallinischen Körper, welchen sie aus dem Terpentinöl, aus dem Oel von Ocymum basilicum und aus dem von Cardamomum minus erhielten, und fanden dessen Zusammensetzung gleich $C_{20}H_{44}O_6$ oder $C_{20}H_{32} + 6\ H_2O$, wonach er eine Verbindung von 1 At. Camphen mit 6 At. Wasser wäre.

Citronöl, unter Luftzutritt längere Zeit aufbewahrt, giebt mit Wasser gekocht nach dem Sättigen der sauer reagirenden Flüssigkeit, beim Erkalten auf 0° ein Stearopten, das auch erhalten wird, wenn Citronöl in Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt, und die wässrige Flüssigkeit bei 36° bis 40° verdampft wird, worauf glänzende, ungefärbte und

durchsichtige Nadeln anschiefsen. Dieses Hydrat hat grofse Aehnlichke mit dem Terpentinölhydrat.

Wenn das bei der Bereitung des Wacholderöls zugleich übe gegangene Wasser mit Aetzkali versetzt wird, so fällt eine krystallinisch Substanz nieder, welche ein Hydrat des Oels zu seyn scheint. Sie wurd auch erhalten, als das Oel mit Wasser einige Wochen lang in einer ver schlossenen Flasche gelassen wurde, wobei das Hydrat auf der Oberfläch des Oels anschoss.

Chlorwasserstoffsaures Camphen. (Fester oder flüssige künstlicher Camphor.) Nur das Wachholderöl verbindet sich mit de Chlorwasserstoffsäure vollständig ohne Veränderung. Von dem Terpen tinöl und Cubebenöl verbindet sich ein Theil mit derselben Säure unver ändert, ein anderer Theil indem er in ein Camphen zweiter Ordnun verwandelt wird. Die übrigen Camphene werden bei ihrer Verbindun mit Chlorwasserstoffsäure vollständig in die zweite Modification ver ändert.

Zusammensetzung:

$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$			$C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$		
Chlorwasserstoffsaures Camphen (Syn. Salzsaures Dadyl; salzsaures Terpentinöl; fester Terpentincamphor).			Chlorwasserstoffsaures Wachholderöl, (Wachholdercamphor); Chlorwasserstoffsaures Cubebenöl (Fester Cubebencamphor).		
20 At. Kohlenst.	1528,70	70,01	15 At. Kohlenst.	1146,52	65,4
34 » Wasserst.	212,15	9,71	26 » Wasserst.	162,23	9,2
2 » Chlor . .	442,65	20,28	2 » Chlor . .	442,65	25,2
	183,60	100,00		1751,40	100,0

Die Verbindung des Pfefferöls mit Salzsäure nähert sich in ih rer Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$.

Darstellung. Das chlorwasserstoffsaure Camphen wird erhalten indem Chlorwasserstoffgas so lange in gereinigtes Terpentinöl geleite wird, als noch Absorption stattfindet und durch Ruhe und Erkältung noch etwas Festes abgeschieden werden kann. Im Verlaufe der Operation bilden sich in dem Oele braune Flocken, welche sich vermehren, bis end lich die Flüssigkeit aus einem flüssigen und festen Theile besteht. Wenn der letztere aufhört sich zu vermehren, wird er durch ein Filtrum und Pressen zwischen Fliefspapier von dem Flüssigen geschieden. Die fast farblose Masse wird in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sie sich beim Erkalten krystallinisch absetzt. Sie wird auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen im Wasserbade mit gepulvertem Aetzkalk gemischt und sublimirt, worauf sie vollständig rein ist.

Das chlorwasserstoffsaure Cubebenöl wird auf dieselbe Weise dargestellt.

Der in beiden Fällen erhaltene flüssige Theil ist eine Verbindung

von Salzsäure, mit Camphenen der zweiten Ordnung, die noch einen Theil der festen Verbindung aufgelöst enthält.

Das chlorwasserstoffsaure Wachholderöl ist dickflüssig und farblos. Das rohe gefärbte Product wird durch Chlorcalcium entwässert und durch Thierkohle, die mit etwas Kreide bedeckt ist, filtrirt, wodurch es entfärbt und von überschüssiger Salzsäure befreit wird.

Auf dieselbe Weise werden alle festen und flüssigen Verbindungen der Camphene der zweiten und dritten Ordnung mit Salzsäure dargestellt.

Eigenschaften. Die chlorwasserstoffsauren Camphene besitzen dasselbe Rotationsvermögen wie die ätherischen Oele, aus welchen sie entstanden sind.

Das chlorwasserstoffsaure Camphen ist nach der Sublimation flockenartig, ohne erkennbare Krystallform, vollkommen weifs, fast geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es knetbar und verflüchtigt sich an der Luft, wie der natürliche Camphor. Erwärmt schmilzt es bei 115° und siedet bei 165°, indem es unter Entweichung von Salzsäure-Gas zersetzt wird, und verbrennt mit einer grün eingefassten Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in drei Theilen Alkohol und in Aether und wird aus denselben krystallisirt erhalten.

Das chlorwasserstoffsaure Cubebenöl bildet lange, rectanguläre Prismen; es ist geruchlos, geschmacklos, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 131°.

Zersetzungen der chlorwasserstoffsauren Camphene. Dieselben zersetzen sich, wenn ihre Dämpfe über erhitzten Aetzkalk geleitet werden, unter Abscheidung von Kohle und eines Oeles, welches kein Rotationsvermögen besitzt und ein Camphen der dritten Ordnung bildet (s. dieses). Es gelingt nicht, ein ätherisches Oel aus seiner Verbindung mit Salzsäure unverändert wieder abzuscheiden.

Weitere Zersetzungen, welche die chlorwasserstoffsauren Camphene erleiden, sind nur bei dem chlorwasserstoffsauren Terpentinöl näher untersucht worden. Dasselbe wird von concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von salpetriger Säure aufgelöst. Es entsteht dabei ein weifser, krystallinischer Körper, welcher fähig ist, mit Basen gelb gefärbte Verbindungen zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure äufsert in der Kälte keine Einwirkung und zersetzt es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von Kohle. Die Lösung desselben in Alkohol wird weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd zersetzt. In trocknem Ammoniak sublimirt es unverändert.

Durch Chlor wird das chlorwasserstoffsaure Camphen unter Bildung eines neuen Körpers, des Chlorocamphens, zersetzt.

Chlorocamphen. Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}Cl_8$.

Wenn man chlorwasserstoffsaures Camphen sehr lange mit Chlor behandelt, so entsteht eine durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Zutritt der Luft plötzlich, fast mit Explosion, in Chlorwasserstoffgas und in krystallinisches Chlorocamphen zersetzt. Letzteres entsteht nach folgender Gleichung: $C_{20}H_{32} + Cl_2H_2 + Cl_{16} = 4\ Cl_2H_2 + (C_{20}H_{24}Cl_8 + Cl_2H_2)$. Die flüssige Verbindung $C_{20}H_{24}Cl_8 + Cl_2H_2$ zerlegt sich beim Zutritt der Luft in Chlorocamphen und entweichende Salzsäure.

Das Chlorocamphen hat ganz das Ansehen des chlorwasserstoffsauren Camphens, und einen schwachen Geruch nach Reinettäpfeln. Sein specif Gew. ist 1,50, sein Rotationsvermögen gleich 0. Es schmilzt ohne sich zu verflüchtigen bei 110° bis 115°. Allmählig höher erhitzt zersetzt es sich in Salzsäure, in Monochlorotereben (s. dieses), welches mit etwas unverändertem Chlorocamphen überdestillirt, und in rückständige Kohle.

Bromwasserstoffsaures Camphen. Zusammensetzung: $C_{20}H_{32} + Br_2H_2$.

In Darstellung und Eigenschaften ist dieser Körper ganz analog dem chlorwasserstoffsauren Camphen. Seine alkoholische Lösung färbt sich an der Luft leicht roth durch ausgeschiedenes Brom. Das Rotationsvermögen bleibt unverändert.

Jodwasserstoffsaures Camphen Zusammensetzung: $C_{20}H_{32} + J_2H_2$. Ungefärbte Flüssigkeit von 1,509 specif. Gew., die sich an der Luft schnell unter Ausscheidung von Jod zersetzt, wodurch sie schwarz wird, weshalb ihr Rotationsvermögen sehr schwierig zu bestimmen ist. Es ist jedoch gewiss, dass sie dasselbe, zum Theil wenigstens, beibehält. Diese Flüssigkeit ist vielleicht ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Camphen mit jodwasserstoffsaurem Tereben.

Verbindungen der übrigen Camphene mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure sind nicht dargestellt worden.

Zersetzungen der Camphene.

Nur das Terpentinöl ist in seinen Zersetzungen genauer und vollständiger untersucht worden. Einzelne Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass die übrigen Camphene sich demselben analog verhalten.

Das Chlor wird von dem Terpentinöl unter ziemlich starker Erhitzung und Entwickelung von Salzsäure absorbirt. Als Product der vollendeten Einwirkung erhält man eine sehr dickflüssige, farblose Flüssigkeit von camphorartigem Geruch und gleichzeitig süfsem und bitterm Geschmack. Ihr specif. Gewicht ist 1,36. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{24}Cl_8$, mithin gleich der des Chlorocamphens. Dem polarisirten Lichte ausgesetzt, dreht sie die Polarisationsebne nach der rechten Seite, während das unveränderte Terpentinöl und dessen Verbindungen dieselbe links ablenken.

Diese Verbindung der Destillation unterworfen, liefert Salzsäure, chlorwasserstoffsaures Camphen, Chlorotereben, Monochlorotereben, chlorwasserstoffsaures Tereben und als Rückstand Kohle. Dies sind dieselben Producte, welche ein Gemenge von Chlorocamphen mit Chlorotereben liefern würde, wofür folglich das Product der Einwirkung des Chlors auf Terpentinöl anzusehen ist.

Dieses Gemenge, mit concentrirter Salpetersäure zusammendestillirt, wird äufserst schwierig angegriffen, indem endlich ein farbloses krystallinisches Product entsteht, das mit Basen gelb gefärbte, in Wasser wenig lösliche Verbindungen einzugehen vermag. Als Rückstand bleibt eine harzartige, in starker Salpetersäure lösliche Substanz, die durch Wasser aus der Lösung gefällt wird.

Als Product der Einwirkung des Broms auf das Terpentinöl erhält man eine rauchende Flüssigkeit von dunkelrother Farbe, welche durch

Kohle ein wenig vermindert wird. Entwässert und entsäuert ist sie dickflüssig von 1,975 specif. Gew. und ihrer Zusammensetzung nach, die durch $C_{20}H_{24}Br_8$ ausgedrückt wird, ist sie isomer mit dem Bromotereben (s. dieses). Sie scheint eine Rotation nach rechts zu besitzen.

Das Jod äufsert auf Terpentinöl eine heftige Einwirkung, welche in geeigneten Verhältnissen einer schwachen Explosion gleichkommt. Dasselbe Verhalten zeigen die übrigen Camphene, und das Jod ist als Unterscheidungsmittel derselben empfohlen worden. Allein andere ätherische Oele, z. B. Lavendelöl, besitzen dieselbe Eigenschaft.

Jod, in einen Ueberschuss von Terpentinöl gebracht, ertheilt demselben eine dunkelgrüne Farbe. Dabei findet scheinbar keine Zersetzung statt, da weder Kohle noch ein Gas abgeschieden werden. Ueberschüssiges Jod, mit Terpentinöl erwärmt, erzeugt neben Jodwasserstoffsäure ein dickflüssiges, schwarzgefärbtes Product, welches mit Jod überdestillirt, durch verdünnte Kalilösung entfärbt, an der Luft aber sehr schnell wieder zersetzt wird. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht worden.

Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss und längere Zeit auf den Terpentinöl einwirkend, scheint dasselbe nicht zu verändern. Das Rotationsvermögen der sich etwas gelb färbenden Flüssigkeit bleibt unvermindert.

Fluorkieselgas scheint ebenso wenig auf Terpentinöl einzuwirken. Die concentrirte Schwefelsäure verändert das Terpentinöl und bildet daraus zwei Camphene der zweiten Ordnung, das Tereben und das Colophen. Die wasserfreie Schwefelsäure scheint auf gleiche Weise einzuwirken.

Die glasige Phosphorsäure scheint, aufser der rothen Färbung, welche sie dem Terpentinöl ertheilt, dasselbe weiter nicht zu verändern.

Concentrirte Salpetersäure bewirkt mit Terpentinöl eine heftige Reaction, die bei geeigneten Verhältnissen eine Entzündung veranlasst. Wird eine schwächere Säure mit dem Oel destillirt, so ist Essigsäure unter den Destillationsproducten. Sehr verdünnte Salpetersäure mehre Tage lang mit Terpentinöl erhitzt, verwandelt dieselbe unter Entwickelung von Stickstoffgas, Kohlensäure und Kohlenoxydgas in eine gelbe, harzartige Substanz, die mit Basen salzartige Verbindungen darzustellen scheint und dem Geruche nach Ameisensäure enthält.

Die gasförmige salpetrige Säure verwandelt das Terpentinöl in eine schwarze, brüchige, harzartige Substanz, deren Consistenz die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Während derselben destillirt ein rothes Oel über, welches nach Terpentinöl und bitteren Mandeln riecht.

Die krystallisirte Essigsäure ist in der Kälte ohne alle Einwirkung auf das Terpentinöl. Zusammen erhitzt destilliren beide gleichzeitig und scheiden sich beim Erkalten unverändert von einander. Terpentinöl, Schwefelsäure und geschmolzenes essigsaures Kali zusammen destillirt, geben Essigsäure, schweflige Säure, Tereben und Colophen.

Kohlensäure wirkt in der Kälte nicht auf das Terpentinöl ein. In einer höhern Temperatur, die jedoch noch unter der dunkeln Rothglühhitze liegt, geht aber damit eine Zersetzung vor, indem brenzliche Producte, eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende, dem Aceton ähnliche Flüssigkeit, Kohlenoxyd und Wasser entstehen.

Das Aetzkali verbindet sich nicht mit dem Terpentinöl, allein die-

ses hinterlässt, wenn es über das Alkali destillirt wird, stets einen flockigen, schwärzlichen Rückstand.

Camphene der zweiten Ordnung, Campherene.

Zusammensetzung: Die Campherene besitzen dieselbe Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie die Camphene, aus welchen sie entstanden sind.

$C_{20}H_{32}$	$C_{15}H_{24}$	$C_{10}H_{16}$
Tereben, Colophen.	Cubeben (?), (Ist nicht analysirt worden).	Citren, Hesperiden *), Copaiven.

Darstellung. Die Campherene entstehen durch die chemische Einwirkung mehrer starker Säuren auf die Camphene. Dabei geschieht es öfter, dass die neu entstandene Modification sich mit der Säure, die ihre Bildung veranlasste, verbindet und mehre derselben, wie das Citren, Hesperiden und Copaiven, sind nur in ihren Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure bekannt. Dagegen sind das Tereben und das Colophen isolirt dargestellt worden.

Das Tereben wird erhalten, indem man Terpentinöl mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichtes Schwefelsäure unter beständiger Abkühlung des Gefäfses vermischt, wohl umschüttelt und vier und zwanzig Stunden der Ruhe überlässt. Es entsteht eine dunkelrothe, zähe Flüssigkeit, welche von einem schwarzen Bodensatz, der viel überschüssige Säure enthält, abgegossen und der Destillation unterworfen wird. Dabei entwickeln sich anfangs einige Gasblasen von schwefliger Säure, worauf die Flüssigkeit sich entfärbt und in ein Gemenge von Tereben und Colophen verwandelt. Das flüchtige Tereben destillirt bei 210° bis 220° und wird, wenn es noch einiges Rotationsvermögen, von etwas unverändertem Terpentinöl herrührend, zeigt, nochmals über ein wenig Schwefelsäure rectificirt. Verunreinigungen des Terebens mit schwefliger Säure oder Wasser werden durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Kali und Chlorcalcium entfernt. Der Rückstand von der Destillation des Terebens liefert das Colophen.

Das Tereben entsteht ferner in Verbindung mit Salzsäure bei der Darstellung des chlorwasserstoffsauren Camphens (s. unten zweifach chlorwasserstoffsaures Tereben).

Das Colophen wird aus dem Rückstande von der oben beschriebenen Destillation des Terebens durch weiteres Erhitzen desselben über 220° erhalten. Wenn das dickflüssige Destillationsproduct gelb gefärbt ist, so rührt dies von einem Gehalt an Schwefel her, der durch Rectification über eine Legirung von Kalium und Antimon entfernt werden muss. Diese Verunreinigung ist sehr beträchtlich, wenn der schwarze Bodensatz, der beim Vermischen von Terpentinöl und Schwefelsäure entsteht, nicht abgeschieden, sondern ebenfalls der Destillation mit unterworfen wird.

*) Das Campheren des Pomeranzenöls, weil dieses von einem Baume der Familie der Hesperideen kommt.

Das Colophen wird ferner in grofser Menge, jedoch weniger rein erhalten, wenn Colophonium über freiem Feuer etwas rasch destillirt wird.

Die Entstehung des Colophens aus dem Colophonium erklärt sich, wenn man das Colophonium als Camphenoxyd ($C_{20}H_{32}O_2$) betrachtet, durch die folgende Gleichung: $8\,(C_{20}H_{32}O_2) = C_{20} + 7\,(C_{20}H_{32}) + 16\,(H_2O)$.

Eigenschaften Die Campherene besitzen sowohl für sich als in ihren Verbindungen kein Rotationsvermögen.

Das Tereben ist farblos und hat einen angenehmen, nicht an Terpentinöl, sondern an Thymian erinnernden Geruch. Sein Siedpunkt und specifisches Gew. stimmen vollkommen mit denen des Terpentinöls überein.

Das Colophen im durchfallenden Lichte betrachtet, ist farblos; im reflectirten Lichte betrachtet, namentlich gegen einen dunkeln Körper gehalten, erscheint es dunkel indigblau. Dieser Dichroïsmus ist fast allen Verbindungen des Colophens eigen und nur, wenn diese im durchfallenden Lichte eine gelbe Farbe besitzen, geht die blaue Farbe bei reflectirtem Lichte in Grün über. Auch die gelbe Auflösung des reinen Colophoniums in Aether besitzt auf diese Weise eine zweite, sehr rein grüne Farbe.

Das specif. Gew. des Colophens bei 9° ist 0,940 und bei 25° gleich 0,9394. Sein Siedpunkt liegt zwischen 310° und 315°, daher seine Dampfdichte schwierig zu bestimmen ist. Sie wurde gleich 11,13 gefunden.

Verbindungen der Campherene.

Das Verhalten derselben gegen Sauerstoff ist nicht untersucht worden.

Mit Wasser bildete das Tereben nach zehnmonatlicher gegenseitiger Berührung kein Hydrat, während in Terpentinöl unter gleichen Umständen Campherhydrat entstanden war.

Mit Chlorwasserstoffsäure bilden die Campherene feste und flüssige Verbindungen.

Chlorwasserstoffsaure Campherene.

Zusammensetzung:

$C_{20}\,H_{32} + Cl\,H.$			$C_{10}\,H_{16} + Cl_2\,H_2$		
Einfach chlorwasserstoffsaures Tereben.			Chlorwasserstoffsaures Citren.		
			»	»	Hesperiden.
			»	»	Copaiven.
20 At.	Kohlenst.	1528,70 78,16	10 At.	Kohlenstoff .	764,35 57,97
33 »	Wasserst.	205,91 10,53	18 »	Wasserstoff .	112,31 8,51
1 »	Chlor . .	221,32 11,31	2 »	Chlor	442,65 33,52
		1955,93 100,00			1319,31 100,00

$C_{20}\,H_{32} + Cl_2\,H_2$
Zweifach chlorwasserstoffsaures Tereben.

Darstellung und Eigenschaften. Die festen und die flüssigen chlorwasserstoffsauren Campherene werden ganz auf dieselbe Weise dargestellt und gereinigt, wie dies bei den analogen Verbindungen der Camphene beschrieben worden ist. Sie besitzen kein Rotationsvermögen.

Chlorwasserstoffsaures Tereben. Das Tereben verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Salzsäure.

Einfach chlorwasserstoffsaures Tereben. (C_{20} H_{32} + Cl H) wird erhalten, wenn Chlorgas direct in Tereben geleitet wird. Es ist eine dünnflüssige Flüssigkeit von 0,902 spez. Gew. bei 20° und riecht dem Tereben ähnlich, zugleich etwas camphorartig.

Zweifach chlorwasserstoffsaures Tereben. (C_{20} H_{32} + Cl_2 H_2) ist die bei der Bereitung des chlorwasserstoffsauren Camphens durch Auspressen der Krystalle erhaltene Flüssigkeit, für welche Soubeiran und Capitaine ein specif. Gew. von 1,017 und ein Rotationsvermögen von — 19, 920 gefunden haben. Sie enthält indess stets eine beträchtliche Menge des festen chlorwasserstoffsauren Camphens aufgelöst, die selbst nach der Erkältung auf — 15° und nach mehrmaliger Rectification, noch 0,19 ihres Gewichts betragen kann. Dieser Einmengung muss das beobachtete Rotationsvermögen zugeschrieben werden, wenn die Flüssigkeit als eine Verbindung von Tereben mit Cl_2 H_2 betrachtet werden soll.

Chlorwasserstoffsaures Colophen. Die rohe Flüssigkeit hat eine schön indigblaue Farbe, allein beim Reinigen mit Kreide wird die Verbindung zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures Citren. Die Salzsäure bildet mit dem Citronöl eine feste und eine flüssige Verbindung, welche beide die oben angegebene Zusammensetzung besitzen. Das feste chlorwasserstoffsaure Citren krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und hat einen starken, der Tuberrose ähnlichen Geruch; es schmilzt bei 43°, sublimirt bei 50° und siedet bei 160° unter Zersetzung. Es wird nicht durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt, dagegen von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd schon in der Kälte.

Chlorwasserstoffsaures Hesperiden. Das Pomeranzenöl bildet mit Salzsäure ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung. Die feste Verbindung ist leicht zersetzbar und schmilzt bei 50°.

Chlorwasserstoffsaures Copaiven. Das Copaivaöl wird durch Chlorwasserstoffgas vollständig in eine feste Verbindung verwandelt, welche in kurzen, rectangulären, vollkommen durchsichtigen Prismen krystallisirt, bei 77° schmilzt, bei 185° siedet, während schon früher, bei 140° bis 150° Zersetzung eintritt. Es ist weniger in Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether und wird durch Silber- und Quecksilbersalz zersetzt.

Die Einwirkung des Chlors auf die chlorwasserstoffsauren Campherene ist nicht untersucht worden. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das chlorwasserstoffsaure Citren ähnlich wie das chlorwasserstoffsaure Camphen. Durch starke Alkalien unter Mitwirkung der Hitze werden sie zersetzt und liefern die Camphene der dritten Ordnung, die Camphilene.

Bromwasserstoffsaures Tereben.

Die Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Tereben in zwei

Verhältnissen und bildet damit das einfach bromwasserstoffsaure Tereben ($C_{20} H_{32} + Br H$) und das zweifach bromwasserstoffsaure Tereben ($C_{20} H_{32} + Br_2 H_2$).

Das erstere ist flüssig und wird durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Tereben erhalten. Es hat kein Rotationsvermögen.

Das zweifach bromwasserstoffsaure Tereben bleibt als flüssiger Theil bei der Darstellung des bromwasserstoffsauren Camphens, von welchem es nicht vollständig befreit werden kann.

Jodwasserstoffsaures Tereben.

Das einfach jodwasserstoffsaure Tereben ($C_{20} H_{32} + J H$) wird durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Tereben dargestellt. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird entsäuert, entwässert, von überflüssigem Jod durch verdünnte Kalilösung befreit und bildet alsdann eine farblose, angenehm camphorartig riechende Flüssigkeit von 1, 084 specif. Gew. bei 21°, die kein Rotationsvermögen besitzt und an der Luft sich zersetzt, indem sie sich roth färbt.

Das zweifach jodwasserstoffsaure Tereben kann nur mit jodwasserstoffsaurem Camphen (s. d.) erhalten werden, wenn Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl geleitet wird.

Verbindungen des Colophens und der übrigen Campherene mit Brom- und Jodwasserstoffsäure sind nicht dargestellt worden. —

Zersetzungen der Campherene.

Das Tereben wird durch Chlor auf analoge Weise zersetzt wie das Terpentinöl. In den dadurch erzeugten Producten ist eine Anzahl der Wasserstoffatome des Terebens durch gleichviel Atome Chlor ersetzt.

Chlorotereben. Zusammensetzung: $C_{20} H_{24} Cl_8$. Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf Tereben.

Es ist eine dickflüssige farblose Flüssigkeit, von eigenthümlich, camphorartigem Geruche und von 1,360 specif. Gew. bei 15°, ohne Rotationsvermögen. Zersetzt sich beim Erwärmen unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure, indem eine Flüssigkeit überdestillirt, die farblos ist, wenn man langsam operirte, im entgegengesetzten Fall aber in jeder Periode der Destillation das Ansehen ändert, indem sie aus dem Rosenfarbnen ins Indigblaue und Braunschwarze übergeht. In der Retorte bleibt reine Kohle. Die Producte der Destillation sind: unzersetztes Chlorotereben, Monochlorotereben und chlorwasserstoffsaures Tereben.

Monochlorotereben. Zusammensetzung: $C_{20} H_{28} Cl_4$. Flüssiges Zersetzungsproduct bei der Destillation des Chlorotereben von 1, 137 specif. Gew. bei 23°, wird bei weiterer Destillation in Salzsäure, Kohle und eine Flüssigkeit zersetzt, welche in ihrer Zusammensetzung dem zweifach chlorwasserstoffsauren Tereben sich nähert.

Bromotereben. Zusammensetzung; $C_{20} H_{24} Br_8$. Brom bildet mit Tereben, neben Bromwasserstoffsäure, eine dickflüssige, rothe Flüssigkeit von 1, 978 specif. Gew. bei 20°, die sich in der Wärme analog verhält wie das Chlorotereben.

Die Einwirkung des Jods auf das Tereben ist nicht so einfach wie die des Chlors und Broms. Es treten dabei genau dieselben äufseren

Erscheinungen auf, welche oben bei der Zersetzung des Terpentinö durch Jod beschrieben worden sind.

Chlorocolophen. Colophen, mit Chlor behandelt, verwand sich, ohne Gasentwickelung, in ein dem Colophonium ähnliches Har welches in absolutem Alkohol löslich und in kleinen gelben Nadeln kr stallisirbar ist. In seiner Zusammensetzung nähert es sich der Form $C_{20}H_{32}Cl_4$, welches die dem Colophonium entsprechende Verbindung wä worin der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Wird dieser Körper geschmolzenem Zustande weiter mit Chlor behandelt, so erhält man, u ter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, eine gelbe, an Chlor reiche Verbindung, die beim Erhitzen in Kohle, Salzsäure, Colophen u chlorwasserstoffsaures Colophen zu zerfallen scheint.

Die Einwirkung von Brom und Jod auf das Colophen, sowie die d drei Salzbilder auf die übrigen Campherene ist nicht studirt worden.

Camphene der dritten Ordnung.

Camphilene.

Zusammensetzung: Die Camphilene sind isomer mit d Camphenen der ersten und zweiten Ordnung, aus welchen sie entsta den sind.

Darstellung: Alle Camphilene werden erhalten, wenn m die Dämpfe der chlorwasserstoffsauren Camphene oder Campherene lange durch eine mit Aetzkalk gefüllte, und in einem Oelbad auf 16 bis 200° erhitzte Glasröhre leitet, bis das ölartige Product frei ist v Salzsäure. Dasselbe wird durch Chlorcalcium getrocknet, nochmals üb Aetzkalk destillirt und wenn es gefärbt ist, über Kalium rectificirt.

Eigenschaften: Die Camphilene besitzen für sich und in ihr Verbindungen kein Rotationsvermögen.

Camphilen. (Syn. Regenerirtes Terpentinöl. Camphen (D.) D dyl. (Bl. u. S.). Wird durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Te pentinöls erhalten und hat daher die Formel $C_{20}H_{32}$. Es ist farbl riecht aromatisch, dem Terpentinöl sehr ähnlich, und ist sehr leichtflüss Sein spec. Gew. ist bei 15° gleich 0, 87. Sein Siedpunkt ist bei 13 constant und steigt gegen das Ende der Destillation auf 145° bis 15 Dieser Körper zeigt eine so grosse Uebereinstimmung mit dem Terpe tinöl, dass er für die Basis desselben gehalten worden ist. Die gering Abweichungen, welche ihn von jenem unterscheiden, werden nach d Beobachtung von Dumas aufgehoben, wenn derselbe über Antimonkali rectificirt wird. Das Camphilen erhält jedoch auf keine Weise wied das dem Terpentinöl eigenthümliche Rotationsvermögen und muss dah hinsichtlich seiner Molecularconstitution als wesentlich verschieden t trachtet werden.

Terebilen. (Peucyl. Bl. u. S.). Formel $C_{20}H_{32}$. Wird dur Zersetzung des zweifach chlorwasserstoffsauren Terebens, oder au durch Zersetzung des jodwasserstoffsauren Terebens durch Kali in d Wärme und nachherige Rektification über Antimonkalium dargest Sein specif. Gew. bei 20° ist 0,843. In seinen Eigenschaften stimmt mit dem Camphilen überein.

Colophilen. Das durch Destillation von rohem chlorwasserstoffsaurem Colophen über Baryt erhaltene Colophilen scheint nicht den bei dem Colophen beobachteten Dichroïsmus zu besitzen.

Citrilen. (Citryl. Bl. u. S.). Formel: C_{10} H_{16}. Durch Zersetzung sowohl des festen als flüssigen chlorwasserstoffsauren Citrens werden Oele erhalten, welche in Ansehn und Geruch nur wenig von dem Citronöl verschieden sind. Unter einander unterscheiden sie sich nach Soubeiran und Capitaine dadurch, dass das aus dem festen chlorwasserstoffsauren Citren erhaltene Citrilen, hinsichtlich seines specif. Gew., Siedpunktes und seiner Dampfdichte fast identisch mit dem Citronöl ist, während das aus dem flüssigen, chlorwasserstoffsauren Citren dargestellte Citrilen hierin wesentlich abweicht. (S. die Tabelle.)

Copaivilen. Dasselbe lässt sich nicht darstellen, indem das chlorwasserstoffsaure Copaiven schon zersetzt wird, noch ehe es ins Sieden geräth.

Hesperidilen, Cubebilen und Juniperilen sind nicht dargestellt worden.

Verbindungen der Camphilene.

Verbindungen der Camphilene mit Sauerstoff, sowie Hydrate derselben sind nicht beobachtet worden.

Chlorwasserstoffsaures Camphilen (Regenerirter Terpentin-Camphor). Formel: C_{20} H_{32} + Cl_2 H_2. Das Camphilen verhält sich gegen Salzsäure wie das Terpentinöl, und bildet damit eine feste, krystallisirbare Verbindung, welche mit Ausnahme des Rotationsvermögens, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Camphens besitzt.

Chlorwasserstoffsaures Terebilen. Formel: C_{20} H_{32} + Cl_2 H_2. Das Terebilen verbindet sich mit der Salzsäure, bildet aber damit durchaus keine feste Verbindung.

Chlorwasserstoffsaures Citrilen. Formel: C_{10} H_{16} + Cl_2 H_2. Das Citrilen verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie das Citronöl und bildet damit eine feste, krystallisirbare und eine flüssige Verbindung, von gleicher Zusammensetzung.

Jodwasserstoffsaures Camphilen. Flüssige, nicht näher untersuchte Verbindung.

Weitere Verbindungen der Camphilene, sowie ihr Verhalten gegen Chlor, Brom, Jod, Säuren und Alkalien sind nicht untersucht worden.

Uebersicht der Camphene, ihrer Verbindungen und Zersetzungsproducte.

A. Camphene der ersten Ordnung,

Eigentliche Camphene.

	Formel.	Specifisches Gewicht.	Siedpunkt.	Beobachtete Dampfdichte	Rotationsvermögen für den gelben Strahl bei einer Dicke von 100^m und einer idealen Dichtigkeit von I.
Terpentinöl, Camphen	$C_{20}H_{32}$	0,860 bei 20°	150°	4,763	— 0,43048
Cubebenöl	$C_{15}H_{24}$	0,929	250° bis 260°	—	— 0,40156
Wachholderöl.	$C_{15}H_{24}$	0,855	155° — 163°	4,83	— 0,03521
Pfefferöl	$C_{15}H_{24}$ (?)	0,864	167°	4,73	?
Citronöl	$C_{10}H_{16}$	0,85 bis 0,84	167° — 173°	4,81	+ 0,80484
Pomeranzenöl	$C_{10}H_{16}$	0,837 — 0,835	180°	4,69	+ 1,27430
Copaivaöl	$C_{10}H_{16}$	0,898 — 0,881	245°	—	+ 0,34180 / + 0,28553
Camphenoxyd { Colophonium . . .	$C_{20}H_{32} + O_2$	—	—	—	+ 0,10864
Camphenoxyd { Copaivabalsamharz .	$C_{10}H_{16} + O$	—	—	—	—
Camphenhydrat, Terpentinölstearopten	$C_{20}H_{32} + 4\,H_2O$	—	—	—	—
Chlorwasserstoffsaures Camphen . . (Syn. Salzsaures Dadyl, künstlicher Camphor.)	$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$	—	165°	—	— 0,34072
Chlorwasserstoffsaures Wachholderöl	$C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$	1,029	—	—	— 0,02866
» » » Cubebenöl .	$C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$	—	—	—	— 0,57892
Bromwasserstoffsaures Camphen . .	$C_{20}H_{32} + Br_2H_2$	—	—	—	— 0,2282
Jodwasserstoffsaures Camphen . .	$C_{20}H_{32} + J_2H_2$	1,5097 bei 15°	—	—	— 0,2236?

B. Camphene der zweiten Ordnung, Campherene.

Tereben	$C_{20}H_{32}$	0,864 bei 8°		4,763	0,0000
Colophen	$C_{20}H_{32}$	0,939 bei 25°		9,526?	0,0000
Citren, Hesperiden, Copaiven (sind nicht isolirt dargestellt.)					
Einfach chlorwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}H_{32} + ClH$	0,902 bei 20°		—	0,0000
Zweifach » » » »	$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$	1,017		—	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Citren, festes	$C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$	—	160°	—	0,0000
» » » » flüssiges	$C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$	—	—	—	0,0000
» » » Hesperiden	$C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$	—	—	—	0,0000
» » » Copaiven	$C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$	—	185°	—	0,0000
Einfach bromwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}H_{32} + BrH$	1,021 bei 24°	—	—	0,0000
Zweifach » » » »	$C_{20}H_{32} + Br_2H_2$	1,279 bei 21°	—	—	0,0000
Jodwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}H_{32} + JH$	1,084 bei 21°	—	—	0,0000
Monochloroterebene	$C_{20}H_{28}Cl_4$	1,137 bei 20°	—	—	0,0000
Chloroterebene	$C_{20}H_{24}Cl_8$	1,360 bei 15°	—	—	0,0000
Bromoterebene	$C_{20}H_{24}Br_8$	1,975 bei 20°	—	—	0,0000

C. Camphene der dritten Ordnung, Camphilene.

Camphilen (Regenerirtes Terpentinöl, Camphen, Dadyl.)	$C_{20}H_{32}$	0,860	145°	4,763	0,0000
Terebilen (Peucyl)	$C_{20}H_{32}$	0,860	134°	4,763	0,0000
Citrilen aus festem (chlorwasserstoffsaurem Citren)	$C_{10}H_{16}$	0,847	165°	4,73	0,0000
» aus flüssigem (chlorwasserstoffsaurem Citren)	$C_{10}H_{16}$	0,880	168° bis 175°	5,08	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Camphilen (Regenerirter Terpentincamphor.)	$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$	—	—	—	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Terebilen	$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$	—	—	—	0,0000
» » » Citrilen	$C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$	—	—	—	0,0000

Camphogen, *camphogene*. — Mit diesem Namen bezeichnete Dumas den Kohlenwasserstoff, den man durch Destillation des Japan-Camphors mit wasserfreier Phosphorsäure erhält. Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 175° siedet; ihr specif. Gew. im flüssigen Zustande ist 0,860 bei 13°, in Dampfgestalt = 4,78 was 4 Vol. Dampf entspricht, wenn man die Formel $C_{20} H_{28}$ annimmt. Er enthält alsdann die Elemente des Camphors minus 2 Atom Wasser.

Erwärmt man das Camphogen mit etwas überschüssiger rauchender Schwefelsäure, so erzeugt sich eine neue Säure, welche Delalande Camphogenschwefelsäure (s. d. Art.) genannt hat.

Nach Gerhardt und Cahours findet sich das Camphogen fertig gebildet in dem ätherischen Oel des römischen Kümmels (s. Cuminsäure). *Wl.*

Camphogenschwefelsäure, *acide sulfocamphique*. — Von Delalande entdeckt. — Formel der Säure in ihren Salzen: $C_{20} H_{26} S_2 O_5$.

Entsteht bei Behandlung von Camphogen (durch wiederholte Destillation von Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten) mit rauchender Schwefelsäure. — Erwärmt man Camphogen mit einem geringen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, so verschwindet das Camphen, ohne Entwickelung von schwefliger Säure, nach und nach. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd erhält man lösliche Salze, die nach dem Erkalten des etwas concentrirten Filtrats krystallisiren. Die Camphogenschwefelsäure selbst, deren Zusammensetzung nur durch die Analyse des Blei- und Barytsalzes von Delalande ausgemittelt wurde, erhält man durch Zersetzung des camphogenschwefelsauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen der filtrirten Auflösung im leeren Raum, als kleine zerfliessliche Krystalle. — Bei der Bildung der Camphogenschwefelsäure tritt aus dem Camphogen, $C_{20} H_{28}$, 1 Aeq. Wasserstoff an 1 Aeq. Sauerstoff von 2 At. Schwefelsäure, $S_2 O_6$; es entsteht Wasser und die neue Säure.

$$C_{20} H_{28} + S_2 O_6 = C_{20} H_{26} S_2 O_5 + H_2 O.$$

Camphogenschwefelsaures Bleioxyd, $C_{20} H_{26} S_2 O_5$, Pb O + 4 aq.

Zusammensetzung. (Delalande):

			Berechnet.		Gefunden.
20	At.	Kohlenstoff	1530,40	34,4 —	34,2
34	»	Wasserstoff	212,16	4,5 —	4,6
2	»	Schwefel	402,32	9,0 —	9,4
9	»	Sauerstoff	900,00	20,7 —	31,8
1	»	Bleioxyd	1395,00	31,4 —	20,0
			4439,88	—100,0 —	100,0

Man erhält es durch Sättigen der vorher etwas verdünnten Auflösung des Camphens in Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd. Die beim Verdampfen des Filtrats erhaltenen Krystalle bilden, nach nochmaliger Krystallisation aus heifsem Wasser perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 120° 4 At. Wasser = 10,1 Proc. verlieren.

Camphogenschwefelsaurer Baryt, $C_{20} H_{26} S_2 O_5$, BaO + 4 aq.

Zusammensetzung: (Delalande).

20 At.	Kohlenstoff	1530,40	37,20	—	36,0
34 »	Wasserstoff	212,16	5,13	—	5,3
1 »	Baryt	1069,41	26,00	—	26,1
2 »	Schwefel	402,32	31,67	—	32,6
9 »	Sauerstoff	900,00			
		4114,29	100,00	—	100,0

Wird auf gleiche Art wie das vorhergehende Salz, in krystallinischen Schuppen erhalten. Besitzt einen anfänglich sehr unangenehm bittern, hintennach süfsen, dem Lakriz ähnlichen Geschmack. Die Camphogenschwefelsäure und ihre Salze, sowie das Camphogen selbst, sind mit der von Gerhardt und Cahours aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Cymenschwefelsäure, ihren Salzen und dem Cymen selbst absolut identisch (s. Cymen). *Wl.*

Campholen, *campholène.* — Ein von Delalande durch Destillation von Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltener flüssiger Kohlenwasserstoff. Er siedet bei 135°, und ist nach der Formel $C_{18} H_{32}$ zusammengesetzt; das specif. Gew. des Dampfs ist 4,353 (berechnet 4,344). — Bei der Analyse fand Delalande 87,2 — 87,3 Kohlenstoff und 12,9 — 12,7 Wasserstoff. — Das Campholen entsteht aus der Campholsäure, indem sich von der letztern die Elemente von 2 Atom Wasser und 2 At. Kohlenoxyd trennen, $C_{20} H_{36} O_4 - H_4 O_2 - C_2 O_2 = C_{18} H_{32}$. *Wl.*

Campholon, *campholone.* — Durch trockene Destillation von campholsaurem Kalk erhielt Delalande eine Flüssigkeit, deren Eigenschaften nicht näher angegeben sind, und die ihm bei der Analyse 82,8 Kohlenstoff, 11,6 Wasserstoff und 5,6 Sauerstoff gab. — Die Formel des Compholons, $C_{19} H_{34} O = C_{20} H_{34} O_3 - CO_2$, verlangt 82,3 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 5,7 Sauerstoff. *Wl.*

Campholsäure, *acide campholique.* — Formel: $C_{20} H_{34} O_3 + aq.$

Zusammensetzung: (Delalande).

			berechn.		gefund.
20 At.	Kohlenstoff	1530,4	71,02	—	70,83
36 »	Wasserstoff	225,0	10,40	—	10,63
4 »	Sauerstoff	400,0	18,58	—	18,54
1 »	Campholsäure	2155,4	100,00	—	100,00

Von Delalande entdeckt. Entsteht beim Zusammenkommen von Camphor mit Kalihydrat in höherer Temperatur, indem ersterer von letzterm die Elemente von 2 At. Wasser aufnimmt. Man erhält die Campholsäure, indem man in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre, worin ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Kalk und Kalihydrat auf ungefähr 300° — 400° erhitzt ist, Camphordämpfe mehrmals hin und hertreibt. Die gebildete Säure verbindet sich mit dem Kali, ohne dass bei dem ganzen Process eine Gasentwickelung zu beobachten ist. Das Gemenge wird mit kochendem Wasser behandelt; aus dem Filtrat setzt sich, beim Sättigen mit einer Säure, die Campholsäure weifs und krystallinisch ab. Sie lässt sich, nach dem Waschen und Trocknen, ohne Rückstand destilliren, sie schmilzt bei 80° und siedet bei 250°. In Was-

ser ist sie unlöslich, ertheilt demselben aber doch einen schwachen, ar matischen Geruch; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. D Campholsäure krystallisirt besonders leicht aus einem Gemenge von A kohol und Aether, und sieht dann dem Camphor ähnlich. Sie röth schwach Lackmus und neutralisirt die Basen vollkommen. Das spec Gew. des Dampfs der Campholsäure ist 5,938 (gefunden wurde 6,05 (Delalande).

Campholsaures Silberoxyd, $C_{20} H_{31} O_3, Ag O$, erhält m durch Fällen von neutralem campholsaurem Ammoniak mit salpetersaure Silberoxyd in weifsen käsigen Flocken.

Campholsaurer Kalk, $C_{20} H_{34} O_3, CaO, aq$, ist ein schne weifses, krystallinisches, in kaltem Wasser viel leichter lösliches S als in heifsem. *Wl.*

Camphor, Camphora, *camphre.* — In dem auf Sum tra und Borneo wachsenden Camphorbaum (Dryobalanops Ca phora) sowie im Camphorbaum auf Japan (Persea Campho findet sich krystallinischer Camphor und Camphoröl, gewöhnlich an d Stellen in dem Innern der Bäume, die bei harzreichen mit Harz ausg füllt sind. Der camphorführende Baum wird in Stücke gespalten u der Camphor heraus genommen; die gröfsten Mengen gewinnt man dur Destillation des zerschnittenen Holzes mit Wasser. Ganz auf gleic Weise wird das Camphoröl gewonnen. — Der rohe Camphor wi durch Sublimation gereinigt.

Nach den Untersuchungen von Pelouze ist der Japanische Ca phor von dem von Borneo chemisch verschieden.

Camphor von Japan, *camphre du Japan.* — Formel: C $H_{16} O$ = 2 Vol. Dampf.

Zusammensetzung: (Dumas, Blanchet und Sell).

			in 100 Th.
10 At. Kohlenstoff	=	764,35	79,28
16 » Wasserstoff	=	99,83	10,36
1 » Sauerstoff	=	100,00	10,36
1 » Camphor	=	964,18	100,00

Der im Handel vorkommende Camphor wird vorzugsweise in Jap aus Persea (Laurus) Camphora gewonnen.

Nach Proust enthalten die ätherischen Oele mehrer Labia ebenfalls Camphor, obwohl in geringer Menge, und Dumas überzeu sich, dass die aus Lavendelöl sich absetzende krystallinische Materie dem gewöhnlichen Camphor identisch ist. Nach den Beobachtung von Gerhardt und Cahours liefern das Baldrianöl, Wurmsame und Rainfarrnöl, bei ihrer Behandlung mit Salpetersäure, Camphor.

Der im Handel vorkommende gereinigte Camphor stellt eine wei feste, zusammenhängende, etwas zähe, durchscheinende, in kleinen Stück durchsichtige, häufig krystallinische Masse dar, von starkem eigenthü lichem Geruch; er krystallisirt bei der Sublimation oder aus gesättig alkoholischen Auflösungen in Octaëdern oder sechsseitigen Octaëders menten; er ist schwer für sich, leicht bei Benetzung mit Alkohol Pulver zu zerreiben; sein specif. Gew. ist 0,9857 — 0,996; er schm bei 175° und siedet bei 204°, wobei er ohne Rückstand sublimirt. speeif. Gew. seines Gases ist 5,317 (Dumas). An der Luft verdam

er leicht, bei + 15,5° ist seine Tension im leeren Raume 4 Millimeter. — Auf Wasser geworfen verdampfen Camphorstücke schneller wie an der Luft, sie kommen in eine ziemlich rasche, rotirende Bewegung, eine Folge der gleichzeitigen Bildung von Wasser- und Camphorgas; angezündet brennt er mit rufsender Flamme.

Der Camphor löst sich in 1000 Th. Wasser, aus der gesättigten Auflösung schlägt Kalilauge Camphor nieder. Unter einem hohen Druck mit Wasser im Sieden erhalten, soll er sich vollständig lösen; 10 Th. Alkohol von 0,806 lösen 12 Th. Camphor bei 12°; die Auflösung wird durch Wasser gefällt; er löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Branntwein (Camphorspiritus), in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff und lässt sich mit Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Mit Jod vereinigt er sich zu einer braunen in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung; in Chlorgas wird er flüssig, ohne eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Destillirt man Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das Camphogen (s. d. Art.) (Dumas, Delalande). — Leitet man Camphordampf über ein erhitztes Gemenge von Kali und Kalk, so nimmt er 2 At. Wasser auf, indem das Hydrat einer neuen Säure entsteht, welche Delalande Campholsäure genannt hat.

Claus beschreibt, als Zersetzungsproducte des Camphors durch Phosphorchlorid 6 Verbindungen, in welchen 1 — 6 Aeq. Wasserstoff des Camphors durch 1 — 6 Aeq. Chlor ersetzt sind. Durch Einwirkung von Jod auf Camphor erhielt er Camphin, $C_{18}H_{32}$, Colophen, einen kreosotähnlichen Körper, das Camphokreosot und eine von ihm Camphorosin genannte Verbindung, $C_{22}H_{24}$, deren Zusammensetzung indessen sehr der Bestätigung bedarf. In dem Camphin lassen sich durch Chlor ebenfalls 6 Aeq. Wasserstoff abscheiden und ersetzen. (*Bullet. scientif. de St. Petersb., T. IX.* 15 — 16.)

Der Camphor löst sich in concentrirter Schwefelsäure in grofser Menge und wird bei Zusatz von Wasser zum grofsen Theil wieder gefällt. Beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich schwefligsaures Gas und es destillirt ein nach Pfeffermünze und Camphor riechendes leichtflüssiges Oel. Erwärmt man ein Gemenge von Camphor mit dem 10-fachen Gewicht Schwefelsäure im Wasserbade mehre Stunden lang, so erleidet der Camphor eine interessante moleculare Veränderung; es entwickelt sich fast keine schweflige Säure, und auf Zusatz von Wasser zu dem Gemenge scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches absolut die nämliche Zusammensetzung wie der concrete Camphor besitzt (Delalande).

Der Camphor löst sich in Salpetersäurehydrat ohne Veränderung zu einem ölähnlichen Gemisch, aus welchem Wasser Camphor fallt. Beim Sieden mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure, welche sich in Wasser löst; die Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der Camphorsäure bleibt, ist syrupartig; mit Ammoniak neutralisirt schlägt sie Bleisalze nieder; bei der Destillation geht eine ölartige Flüssigkeit, zuletzt wasserfreie Camphorsäure über (Laurent). Die ersten Krystalle von Camphorsäure, die sich aus der Salpetersäure absetzen, riechen in ihrer heifsen, wässrigen Auflösung nach Camphor; sie ändern ihre Zusammensetzung, bei weiterem Kochen mit Salpetersäure, bis zuletzt Camphorsäurehydrat entsteht, was durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. Berzelius bemerkt hierzu, dass der Camphorsäure wahrscheinlicherweise die Bildung einer intermediären Oxydationsstufe, z. B. $C_{10}H_{16}O_2$,

vorangehe, die man freilich auch aus 1 At. Camphor und 1 At. Camphorsäure zusammengesetzt betrachten könne. Da der Camphor im Allgemeinen die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Säuren einzugehen, in denen seine Löslichkeit im Wasser zunimmt, so ist wohl letztere Ansicht die wahrscheinlichste. — Der Camphor löst sich in seinem halben Gewicht Eisessig, absorbirt, indem er flüssig wird, 144 Vol. Chlorwasserstoff und lässt sich mit Aetzsublimat zusammenschmelzen zu einem in Alkohol leicht löslichen Gemisch.

Camphor von Borneo, *camphre de Borneo.* — Nach Pelouze liefert der auf der Insel Borneo wachsende Camphorbaum, Dryobalanops Camphora, einen festen und einen flüssigen Camphor, die von dem eben beschriebenen abweichen.

Formel des festen Camphors: $C_{10} H_{18} O$ oder $C_{20} H_{36} O_2 = 4$ Vol. Dampf.

Zusammensetzung: (Pelouze.)

			in 100 Thln.
10 At.	Kohlenstoff . .	764,35 .	78,25
18 »	Wasserstoff . .	112,32 .	11,51
1 »	Sauerstoff . .	100,00 .	10,24
1 »	Borneo-Camphor =	976,67 .	100,00

Der feste Borneo-Camphor bildet kleine weifse durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystalle, von einem Geschmack, der zugleich an den des Pfeffers und des Japanischen Camphors erinnert. Er ist schwerer als Wasser, nur sehr wenig darin löslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine Krystallform scheint ein sechsseitiges Prisma mit rhombischer Basis zu seyn. Er schmilzt bei 198°, kommt bei 212° ins Sieden und destillirt ohne Rückstand über. Bei schwachem Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure liefert er einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10} H_{16}$ oder auch $C_{20} H_{32} = 4$ Vol. Dampf.

Der flüssige Borneo-Camphor hat einen eigenthümlichen nicht camphorartigen, dem des Terpentinöls sehr ähnlichen Geruch. Er ist leichter als Wasser und fast unlöslich darin. Er siedet bei 165° und hat dieselbe Zusammensetzung wie der Kohlenwasserstoff, den man durch Behandlung des festen Borneo-Camphors mit Phosphorsäure erhält. An der Luft zieht er Sauerstoff an. *J. L.*

Camphoröl. Formel: $C_{20} H_{32} O$.

Zusammensetzung: (Martius, Macfarlane.)

			in 100 Th.
20 At.	Kohlenstoff	1528,74	83,61
32 »	Wasserstoff	199,64	10,92
1 »	Sauerstoff	100,00	5,47
1 »	Camphoröl . . . . =	1828,38	100,00

Ueber das Vorkommen des Camphoröls s. Camphor.

Das im Handel vorkommende rohe Oel ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, den es beim Verdunsten an der Luft in Krystallen absetzt. Durch oft wiederholte Rectificationen erhält man es wasserklar, dünnflüssig, von stark lichtbrechender Kraft und starkem Geruch zwischen Camphor und Cajeputöl; sein specif. Gew. ist 0,910, sein Siedpunkt höher, als der des Wassers; es hinterläfst beim Verdunsten keine Cam-

phorkrystalle und absorbirt an der Luft Sauerstoffgas. Mit Salpetersäure lange bei gelinder Wärme digerirt, entwickelt sich salpetrige Säure und es geht bei der Destillation krystallisirter Camphor über.

Camphoröl und krystallisirter Camphor unterscheiden sich beide durch 1 At. Sauerstoff, den der letztere mehr enthält. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure erhält man Camphorsäure. Das Camphoröl verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, butterartigen, wachsgelben, neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Alkohol mischbaren, bei der Destillation zersetzbaren Verbindung. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen, Aether und Alkohol; es löst Phosphor, Jod und Schwefel auf und vereinigt sich mit gepulvertem Copal zu einer festen Gallerte.

J. L.

Camphor, künstlicher s. Camphen.

Camphorsäure-Hydrat, *acide camphorique hydratée.* —

Formel: $C_{10}H_{14}O_3 + aq.$ Symb. $\overline{C}a + aq.$

Zusammensetzung: (Malaguti, Laurent.)

		in 100 Th.	oder:		in 100 Th.
10 At. Kohlenstoff	764,37	60,46	Säure	1151,72	91,11
16 » Wasserstoff	99,83	7,89	Wasser	112,48	8,89
4 » Sauerstoff	400,00	31,65			
1 » Camphorsäurehydrat	1264,20	100,00		1264,20	100,00

Entdeckt von Kosegarten; die wasserfreie Säure wurde zuerst dargestellt und untersucht von Malaguti und Laurent. — Die Camphorsäure entsteht durch Behandlung des Camphors mit Salpetersäure.

Uebergiefst man in einer Retorte Camphor mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure, so schmilzt er beim Erwärmen zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Digestion, unter häufiger Erneuerung der Säure, nach und nach völlig verschwindet. Die Salpetersäure hinterlässt alsdann beim Abdampfen oder Abkühlen krystallisirte Camphorsäure, die man mit Wasser zum Sieden bringt und nach und nach so viel kohlensaures Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust. Es scheidet sich hierbei meistens eine Portion nicht oxydirten Camphors ab, den man von derselben trennt; man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, vermischt sie mit überschüssiger Salpetersäure, und lässt erkalten, wo Camphorsäure heraus krystallisirt. Man wäscht die Krystalle mit Wasser ab und reinigt sie völlig durch wiederholte Krystallisationen.

Das Camphorsäurehydrat krystallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, von saurem, hintennach bitterem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich, sowie auch in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt beim Erhitzen, bei 170° C., ohne Verlust zu erleiden; bei der trockenen Destillation wird es zersetzt in Wasser und eine krystallinische Substanz, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Camphorsäure besitzt; es bleibt hierbei ein schwacher Rückstand von Kohle. Das Camphorsäurehydrat löst sich in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure ohne Veränderung.

J. L.

Camphorsäure, wasserfreie, *acide camphorique anhydre.*
Formel: $C_{10}H_{14}O_3$.

Zusammensetzung: (Malaguti, Laurent, Walter.)

			in 100 Th.
10 At.	Kohlenstoff	764,37	66,36
14 »	Wasserstoff	87,35	7,58
3 »	Sauerstoff	300,00	26,06
1 »	wasserfreie Camphorsäure	1151,72	100,00

Geschichte s. Camphorsäurehydrat.

Was die Constitution der sogenannten wasserfreien Camphorsäure betrifft, so fehlen alle Untersuchungen darüber. Die Existenz von wasserfreien, organischen Säuren ist höchst unwahrscheinlich und ihre Annahme offenbar daraus entsprungen, dass man die wahre Constitution ihrer Hydrate nicht kennt. Aus dem Verhalten des Brechweinsteins und der Existenz des von Fehling entdeckten bernsteinsauren Bleioxyds geht offenbar hervor, dass die als wasserfrei betrachtete Weinsäure und Bernsteinsäure noch eine gewisse Quantität durch Basen ersetzbares Wasser enthalten. Auf ähnliche Weise mag es sich mit der sogenannten wasserfreien Camphorsäure verhalten. Alle diese sogenannten wasserfreien Säuren stehen zu ihren Hydraten offenbar in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure; es geht wenigstens aus den Untersuchungen von Malaguti hervor, dass die sogenannte wasserfreie Camphorsäure mit Basen Salze von anderen Eigenschaften bildet.

Man erhält reine wasserfreie Camphorsäure, wenn das feste, butterartige Destillat des Camphorsäurehydrats oder des sauren camphorsauren Aethyloxyds mit kaltem Alkohol abgewaschen, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen wird.

Die wasserfreie Camphorsäure bildet farblose glänzende, platte, prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, von 1,194 specif. Gew. bei 20,5°; sie ist nicht sauer, geschmacklos, verursacht beim Verschlucken ein Kratzen im Schlunde wie Benzoësäure, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heifsem löslich. Die siedend gesättigte wässrige Lösung setzt den Ueberschuss in kleinen weifsen, wasserfreien Krystallen beim Erkalten wieder ab. Mit Wasser zwei Stunden lang gekocht wird sie nicht in Hydrat verwandelt (Malaguti), setzt man das Kochen mehre Stunden lang fort, so löst sie sich zuletzt auf und verwandelt sich in Camphorsäurehydrat (Laurent). In kaltem Alkohol ist sie leichter als in Wasser, in siedendem in grofser Menge löslich. Sie schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 130° in schönen weifsen Nadeln ohne Rückstand. Beim Pulvern werden die Krystalle sehr elektrisch; in einem Strome Ammoniakgas destillirt giebt sie eine, nicht weiter untersuchte, gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden leicht in Wasser und Alkohol löslichen Masse erstarrt, welche um so mehr einer Untersuchung werth ist, da sie, mit Kali gekocht, kein Ammoniak entwickelt. Dasselbe gilt von ihrer (nicht untersuchten) Verbindung mit Aethyloxyd. *J. L.*

Camphorsäure, wasserfreie; Verbindungen mit Basen.

Die Salze der wasserfreien Camphorsäure unterscheiden sich von denen des Camphorsäurehydrats in ihrer Form und in vielen ihrer Eigenschaften. Eine weingeistige Auflösung von wasserfreier Camphorsäure

fällt z. B. nicht das essigsaure Bleioxyd, sowie dies von dem Hydrate geschieht; Kupfer-, Blei- und Silbersalze werden von dem Ammoniaksalz der wasserfreien Säure ebenfalls nicht gefällt.

Das Ammoniaksalz der wasserfreien Säure erhält man bei der Auflösung der letztern in kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak, und gelindem Abdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt; seine Zusammensetzung wird genau durch die Formel $C_{10}\ H_{14}\ O_3 + Ad\ H_4O$ ausgedrückt (Malaguti). Diese Verbindung ist schmelzbar bei 100°, leicht löslich in Wasser, bei Zusatz von Mineralsäuren wird kein Camphorsäurehydrat daraus gefällt, sondern eine terpentinähnliche, saure Masse, welche bald erhärtet und sich leicht in Alkohol löst.

Das Kalisalz der wasserfreien Säure besitzt alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen camphorsauren Kalis, allein es krystallisirt in breiten, perlmutterartigen Flittern, während das letztere in feinen zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln anschiefst.

Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Kupferoxyd, welche man durch Fällung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält, ist nach der Formel: $C_{10}H_{14}O_3$, CuO zusammengesetzt (Malaguti).

J. L.

Camphorsäure, wasserfreie; Verhalten zu rauchender Schwefelsäure.

Walter beobachtete, dass feingepulverte, wasserfreie Camphorsäure sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure zu einer farblosen, zuweilen strohgelben Flüssigkeit löst. Wird diese gesättigte Auflösung im Wasserbade erwärmt, so stellt sich eine heftige Entwickelung von reinem Kohlenoxydgas ein; wenn die Entwickelung dieses Gases völlig aufhört, so lässt sich die saure Flüssigkeit mit Wasser ohne Trübung mischen; vor diesem Zeitpunkte scheidet sich, beim Zusatz von Wasser, Camphorsäure aus. Nach Walter entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche die Elemente von gleichen Atomen wasserfreier Schwefelsäure und Camphorsäure, minus 1 At. Kohlenoxyd enthält, eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt; es trennt sich nach seiner Voraussetzung 1 At. Kohlenstoff von der Camphorsäure, der sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxydgas verbindet. Diese Entwickelung erklärt das Freiwerden von schwefliger Säure nicht, welche sich bei der ersten Auflösung bildet.

Die bis zur beendigten Gasentwickelung erhitzte Auflösung der Camphorsäure in rauchender Schwefelsäure ist braun oder blaugrün gefärbt; mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bleibt das Barytsalz der ebenerwähnten neuen Säure in Auflösung; wird aus dieser Flüssigkeit der Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt, so hat man eine saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle giebt; sie wird übrigens beim Abdampfen in der Wärme oder in der Leere zersetzt und freie Schwefelsäure gebildet, von der man nicht weifs, wo sie herkommt.

Die Zusammensetzung der Säure in den Salzen wird von Walter durch die Formel: $C_9H_{14}O_3SO_2$ ausgedrückt; hiermit stimmt weder die Analyse des Kali- noch des Kalk-Salzes überein. Das Barytsalz gab bald 11—19—20—27—28 Proc. Kohlenstoff (berechnet 28,01 Proc.) das Bleisalz 22,1—23,5 (berechnet 23,9), das Kalisalz 31,31 Proc. (berechnet 33,3

Proc.) Kohlenstoff, das Kalksalz 34,6 (anstatt 37,5) Proc. Kohlenstoff. Die Quantität der in allen diesen verschiedenen Salzen durch die Analyse erhaltenen Basen stimmte genau mit der berechneten Menge. Die Salze sind nicht krystallisirbar, in Wasser löslich, die Auflösung des Baryt- und Bleisalzes reagirt sauer; beide werden beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelsäure frei wird. Es ist wahrscheinlich, dass man durch die Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure eine beständigere und hauptsächlich reinere Verbindung erhält.

Wydler und Keller erhielten beim Erhitzen des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali und Salpeter eine Salzmasse, die nach dem Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Salpetersäure einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt hinterliefs. Enthielte das Barytsalz 1 Aeq. Baryt und 1 Aeq. Schwefel, so ist es klar, dass die salpetersaure Auflösung weder Baryt noch Schwefelsäure enthalten durfte. Sie gab aber, auf Zusatz eines Barytsalzes, einen neuen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, was beweist, dass das Salz mehr als 1 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Baryt enthielt. *J. L.*

Camphorsaure Salze, *Camphorates.* — Die in Wasser löslichen camphorsauren Salze geben bei Zusatz von Säuren im concentrirten Zustande einen weifsen krystallinischen Niederschlag von Camphorsäurehydrat. — Camphorsaures Kali und -Natron sind äufserst löslich, schwierig krystallisirbar. Camphorsaurer Baryt, -Strontian, -Bittererde, -Manganoxydul sind leicht löslich krystallisirbar. Die meisten übrigen Metallsalze geben mit camphorsauren Alkalien schwerlösliche Niederschläge.

Camphorsaures Ammoniak, $\overline{C}a, Ad H_4O$ (Malaguti), erhält man durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trockenem Ammoniakgas. Es ist leicht löslich in Wasser, geschmack- und geruchlos; die wässrige Auflösung reagirt schwach sauer.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Camphorsäurehydrat mit doppelt kohlensaurem Ammoniak und dampft gelinde ab, so erhält man kleine, sehr weifse, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen, von saurer Reaction und Geschmack; es ist nach der Formel: $3\,\overline{C}a, \left.\begin{matrix} 2AdH_4O \\ H_2O \end{matrix}\right\} + 9$ aq. zusammengesetzt und verliert, in einem trockenen Luftstrom bei 100°, 9 At. = 19 Proc. Wasser. (Malaguti.)

Camphorsaures Aethyloxyd, saures, (Camphorweinsäure) $2\,\overline{C}a, \left.\begin{matrix} Ae\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\}$ (Malaguti). Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 Theile Camphorsäurehydrat, 20 Theile Alkohol und 5 Theile Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die Hälfte der Masse überdestillirt ist; man gieſst alsdann Wasser auf den Rückstand in der Retorte, wo sich die Verbindung in Gestalt einer ölartigen, syrupdicken Flüssigkeit niederschlägt. Sie kann durch Auflösung in einer schwachen Kalilauge, in der sie löslich ist, und Zusatz von Salzsäure, wodurch sie gefällt wird, Waschen mit Wasser und Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäurehydrat rein erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das saure camphorsaure Aethyloxyd durchscheinend, farblos, von Syrupconsistenz; sein specif. Gew. ist 1,095 bis 20,5°, es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und bittern, unangenehmen, nicht sauren Geschmack; es röthet nach

längerer Zeit Lackmus, ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch Kochen mit Wasser wird es in Camphorsäurehydrat und Camphoräther zersetzt. Es verliert bei 130° nichts von seinem Gewichte, geräth bei 196° ins Sieden, wobei es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird. Es destilliren Alkohol und brennbare Gase und ein flüchtiger, weifser, krystallinischer Körper von der Consistenz der Spiefsglanzbutter über, welcher in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten Krystalle von sogenannter wasserfreier Camphorsäure giebt, während eine Mutterlauge bleibt, die neutrales camphorsaures Aethyloxyd enthält.

Das saure camphorsaure Aethyloxyd bildet mit Alkalien und Metalloxyden eine Reihe von Doppelverbindungen, in denen das Atom Wasser, welches es enthält, durch ein Aequivalent Metalloxyd ersetzt wird. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen können in Gestalt von schwerlöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Camphorsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst camphorsaurem Aethyloxyd-Ammoniak erhält, ist ein anderthalbbasisches Salz mit 4 At. Wasser (?).

Camphorsaures Aethyloxyd-Silberoxyd, $2\,\overline{Ca}\begin{Bmatrix} Ae\,O \\ Ag\,O \end{Bmatrix}$ (Malaguti), ist wasserfrei; es stellt einen weifsen gallertartigen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

Camphorsaures Aethyloxyd, neutrales, $\overline{Ca}$, Ae O (Malaguti). Das in heifsem Alkohol gelöste Destillat des sauren camphorsauren Aethyloxyds setzt beim Erkalten, wie oben erwähnt, Krystalle von wasserfreier Camphorsäure ab; werden die alkoholhaltigen Mutterlaugen weiter verdampft und, wenn sie keine Krystalle mehr geben, mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein schwerer, ölartiger Körper nieder; dies ist neutrales, camphorsaures Aethyloxyd. Zu seiner völligen Reinigung von anhängender Säure muss es mit einer schwachen Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und einer Rectification unterworfen werden.

Reines camphorsaures Aethyloxyd ist flüssig, ölartig, von etwas dunkler Farbe und höchst unangenehmem, bitterm Geschmack; sein Geruch ist eigenthümlich, in Dampfgestalt unerträglich ekelhaft; sein specif. Gew. bei 16° ist 1,029; es siedet bei 285 — 287°, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; es ist schwer entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Brom, Jod und Ammoniakgas, die sich in Camphoräther reichlich lösen, scheinen keine zersetzende Wirkung auszuüben. Mit Chlor behandelt entsteht Chlorcamphoräther (Malaguti).

Camphorsaures Silberoxyd, $\overline{Ca}$, AgO, (Malaguti). Weisser, im Wasser unlöslicher Niederschlag. *J. L.*

Camphorweinsäure s. saures camphorsaures Aethyloxyd Art. camphorsaure Salze.

Camphoryl nannte Laurent ein Product der Zersetzung des camphorsauren Kalks in höherer Temperatur. Das neben Wasser übergehende ölige Destillat ist nach der Rectification, wobei nur die bei 170 — 180° übergehenden Antheile genommen werden, farblos, in Alkohol

Digitized by Google

und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Bei der Analyse erhielt L. 80,0 Kohlenstoff, 9,7 Wasserstoff und 10,3 Sauerstoff, worauf er die Formel $C_{10}H_{14}O$ berechnete (*Ann. de Chim. et de Phys. Juill.* 1837. *p.* 324).

Wl.

Camphron, *Camphrone*. Formel: $C_{30}H_{42}O$.

Zusammensetzung (Fremy):

			in 100 Th.
30 At.	Kohlenstoff	2293,05	86,36
42 »	Wasserstoff	262,07	9,87
1 »	Sauerstoff	100,00	3,77
		2655,12	100,00

Treibt man die Dämpfe von Camphor über gebrannten Kalk, welcher zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, so erhält man unter anderen Producten eine schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Rectification von einem constanten Siedpunkt erhalten wird; sie ist in diesem Zustande farblos, leicht flüssig, siedet bei 75°, von starkem, von dem des Camphors verschiedenen Geruch (Fremy). Bei der Analyse erhielt Fremy 85,9 Kohlenstoff, 10,24 Wasserstoff und 3,86 Sauerstoff, worauf er die Formel $C_{30}H_{44}O$ berechnet, welche mehr Wasserstoff als die Analyse giebt (10,3 Proc.). — Wahrscheinlich ist diese Flüsssigkeit identisch mit dem ölartigen Product, welches man durch Destillation des Camphors mit 6 Th. Thon, oder beim Durchtreiben des Camphors durch eine glühende Porzellanröhre erhält. Wird Camphor über Aetzkalk bei einer der Weifsglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff und als bemerkenswerthestes Product eine grofse Menge farbloses und reines Naphtalin. Das Naphtalin enthält auf die nämliche Menge Kohlenstoff halb soviel Wasserstoff, wie der Camphor. Vier At. Camphor, $C_{40}H_{64}O_4$, enthalten die Elemente von 1 At. Naphtalin, $C_{20}H_{16}$, 8 At. ölbildendem Gas, C_8H_{16}, 8 At. Sumpfgas C_8H_{32} und 4 At. Kohlenoxyd C_4O_4 (Fremy).

J. L.

Cancrinit ist ein zuerst von G. Rose beschriebenes Mineral vom Ilmengebirge bei Miask, derb, von rosenrother Farbe, spaltbar nach den Flächen des regulären sechsseitigen Prismas; specif. Gew. = 2,453. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einem weifsen blasigen Glase. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung ist der Cancrinit dadurch merkwürdig, dass er eine Verbindung eines Silicats, von Nephelin nämlich, mit einem Carbonat, Kalkspath, darstellt, denn nach G. Rose wird seine Zusammensetzung durch $(2\ NaO\ .\ SiO_3) + 2\ (Al_2O_3\ .\ SiO_3) + CaO\ .\ CO_2$ bezeichnet.

R.

Candis. Candiszucker nennt man, in Gegensatz zu Melis, einen Zucker, welchen man, anstatt zu einer krystallinischen Masse oder Broden gestehen zu lassen und durch Decken zu reinigen, unmittelbar aus dem Syrup in grofsen aneinander hängenden wohlausgebildeten Krystallen darstellt.

Syrupe, welche weniger reich an krystallisirbarem Zucker sind, also noch mehr Schleimzucker enthalten, eignen sich am besten zur Anfertigung von Candiszucker, insofern das Anschiefsen der Krystalle alsdann langsam von Statten geht und dieselben Zeit finden, sich gehörig auszubilden. Gefärbter Candis ist daher ungleich leichter darzustellen, als die feineren farblosen Sorten, welche in der Regel kleinere Krystalle

Digitized by Google

liefern. Das Material der erstern Sorte sind Rohzucker mittlerer Qualität, welche zuvor geklärt und filtrirt werden, wie die Art. »Zucker« und »Zuckerraffinerie« lehren; zu den feinsten Sorten wendet man dagegen gedeckten Hutzucker an, welchen man geradezu auflöst. In beiden Fällen hängt das Gelingen der Operation von der richtigen Concentration ab, welche man den Syrupen durch Eindampfen ertheilt. Gefärbte braune Syrupe zu ordinairem Candis werden so lange eingekocht, bis aus einer gezogenen Probe, durch starkes Blasen auf die Oberfläche, sich einzelne abgesonderte Blasen losreifsen und in die Luft erheben. Farblose Syrupe concentrirt man nicht ganz so weit. Die eingedickten Syrupe vertheilt man nun in mehre kleinere Krystallisationsgefäfse aus blankem Kupfer, denen man eine conische Gestalt giebt, um das Ablösen des angeschossenen Zuckers zu erleichtern. In die Wände sind feine Oeffnungen gebohrt, um die Faden durchzuziehen, welche man in den Gefäfsen mehrmals querdurch spannt. Von Aufsen aufgeklebte Papierstreifen verhindern den Syrup, aus diesen Oeffnungen auszusickern. Nachdem man die Kupfergefäfse so vorbereitet und gefüllt hat, so überlässt man dieselben, auf Brettergerüsten aufgestellt, in einer Trockenstube, worin übrigens kein Luftwechsel stattfinden darf, der Krystallisation und sucht die Temperatur des Lokals möglichst gleichförmig auf 35° bis 40° zu erhalten. Plötzliche Abkühlung, Bewegung oder Erschütterung müssen vermieden werden. —

Nach Verlauf von 5 bis 6 Tagen ist die Operation gewöhnlich beendigt. Die Krystalle sitzen an der ganzen innern Oberfläche, an den eingespannten Fäden und bilden endlich eine Kruste an der Oberfläche der Flüssigkeit. Den gröfsten Theil des eingeschlossenen Syrups lässt man unmittelbar durch theilweises Einstofsen der Kruste und Neigung des Gefäfses ablaufen. Sobald nichts mehr abtropft, löst man die Brode aus dem Gefäfse dadurch, dass man diese einige Augenblicke in siedendes Wasser taucht und den Rand nicht heftig, aber kurz aufstöfst; aus den aufrecht auf Balken oder Lattengerüsten aufgereihten Broden tropft der Rest des Syrups aus. Um den Krystallen die Klebrigkeit zu benehmen, spült man das Anhängende mit wenig Wasser ab, um sie in dem warmen Lokale völlig abtrocknen zu lassen; sie sind alsdann für den Handel fertig.

Die gefärbten ordinairen Sorten unterscheiden sich von Melis hauptsächlich dadurch, dass sie nicht gedeckt sind, folglich in dem Umfange der grofsen Krystalle Schleimzucker einschliefsen. Daher seine Anwendung bei leichten Irritationen des Schlundes und der Brust im gewöhnlichen Leben. *K.*

Candit. Syn. von Spinell.

Caneelstein. Syn. von Granat.

Canellin nennen Petroz und Robinet eine von ihnen aus dem weifsen Zimmet (*Canella alba*) erhaltene, in Nadeln krystallisirte Substanz. Sie schmeckt süfslich, ist nicht gährungsfähig, leicht in Wasser und Weingeist, kaum in absolutem Alkohol löslich. (*Journ. de pharm. T. VIII. S.* 197.) *Wl.*

Cannelkohle (*Candle-coal*, Kännelkohle, Licht- oder Leuchtkohle) wird in England eine der vier Hauptkohlensorten genannt, welche nach Thomson aufserdem noch unterschieden werden in: Caking-, Splint- und Cherry-Kohle. Die Cannelkohle, besonders die von New-

castle, ist eine der vorzüglichsten Steinkohlen. Ihre Farbe ist satt schwarz, glänzend, der Bruch grobmuschlig. Sie ist nicht sehr spröde, sondern lässt sich zersägen und zu allerlei Geräthen und Gegenständen des Luxus verarbeiten, da sie auch Politur annimmt. Sie brennt mit grofser, weifser Flamme, woher ihr Name (vergleiche Steinkohle und Brennstoffe). *S.*

Cantharidin, Cantharidencamphor. — Von Robiquet in den Canthariden (*Lytta ruficollis*, auch *Gigas* und *vittata*) entdeckt. Formel: $C_{10}H_{12}O_4$ (?).

Zusammensetzung: (Regnault.)

10 At.	Kohlenstoff	764,35	61,68
12 »	Wasserstoff	74,87	6,04
4 »	Sauerstoff	400,00	32,28
		1249,22	100,00

Zur Darstellung des Cantharidins zieht man die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heifsem Alkohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft und mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das Cantharidin in glimmerartigen Blättchen niederfallen lässt, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist unlöslich in Wasser, in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber davon gelöst. Es ist leicht in heifsem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es leicht auf. Von Essig und Salzsäure wird es nicht gelöst. Beim Erhitzen schmilzt es, bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig (L. Gmelin). Dieser Substanz verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung. *Wl.*

Canton's Phosphor nannte man einen der Hauptmasse nach aus Schwefelcalcium bestehenden Leuchtstein. Nach der ursprünglichen Vorschrift von Canton wird ein Gemenge von 3 Th. gesiebten, calcinirten Austerschalen und 1 Th. Schwefelblumen einem einstündigen heftigen Feuer ausgesetzt. Nach Grotthuss erhält man einen leuchtendern Phosphor, wenn man die gebrannten Austerschalen im ganzen Zustande mit Schwefel schichtet und mäfsig glüht. Ihres Bittererdegehalts wegen werden die Austerschalen dem reinen Kalk zur Bereitung eines guten Canton'schen Phosphors vorgezogen. Nach Dessaigne glüht man garadezu Gyps mit etwas Mehl. — S. auch den Art. Leuchtsteine. *Wl.*

Caniramin, der für das Alkaloid Brucin vorgeschlagene Name, da man fand, dass die falsche Angusturarinde, worin dasselbe entdeckt wurde, nicht die Rinde der Brucea ferruginea (woher der Name Brucin), sondern der Strychnos nux vomica ist. Diesen aus den lateinischen Wörtern *canis* (Hund) und *ira* (Wuth) gebildeten Namen erhielt das Alkaloid wegen der ihm zugeschriebenen Wirksamkeit gegen die Hundswuth. Die Benennung Brucin ist demselben jedoch in den bedeutendsten, neueren Werken geblieben. (S. Brucin.) *S.*

Caniraminsalze s. Brucinsalze.

Caoutschen. Destillationsproduct aus dem Caoutschuk. Formel: CH_2.

Digitized by Google

Zusammensetzung: (Bouchardat.)		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Kohlenstoff	76,440	85,96	85,41
2 At. Wasserstoff	12,479	14,04	14,59
	88,919	100,00	100,00

Bouchardat erhielt das Caoutschen, indem er zerschnittenes Flaschencaoutschuk für sich der Destillation unterwarf und die Producte in mehren erkälteten Vorlagen auffing. Die erste Flasche enthielt eine reichliche Menge von Caoutschuköl, in zwei weiteren Vorlagen, die mit einer Kältemischung aus Schnee und salzsaurem Kalk umgeben waren, fand er eine geringe Menge (1 Unze von 1 Pfd. Caoutschuk) einer flüchtigen, gelblichen Flüssigkeit, welche nach seiner Beobachtung ein Gemenge von Eupion, flüssigem Doppeltkohlenwasserstoff und Caoutschen ist. Wenn das Destillat einige Tage in der Kälte steht, so scheidet sich aus demselben das Eupion als helle, durchsichtige Flüssigkeit aus, welche obenauf schwimmt. Man nimmt dieselbe ab und erwärmt den Rückstand vorsichtig in einem Destillirapparate auf + 10°. Der flüssige Doppeltkohlenwasserstoff geht zuerst über und später folgt, zwischen + 10 — 18°, eine Flüssigkeit, welche, allein gesammelt, in der Kältemischung in Gestalt von feinen, weifsen, ineinander verflochtenen Nadeln erstarrt, die man von anhängender Flüssigkeit durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit. Dieser feste Körper ist das Caoutschen, welches noch leichter erhalten werden kann durch rasches Verdampfen des obigen Gemenges, indem die Kälte, welche durch das Verflüchtigen des Doppeltkohlenwasserstoffs entsteht, das Caoutschen zum Erstarren bringt, worauf man es schnell zwischen kaltem Fliefspapier presst.

Das gepresste Caoutschen stellt eine weifse, undurchsichtige Masse dar, von 0,65 specif. Gew. bei — 2°. Bei — 10° schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei + 14,5° und 0,752^{mm} Druck kocht. Das Caoutschen ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether. Wässrige Alkalien äufseren keine Wirkung auf dasselbe; concentrirte Schwefelsäure verhält sich damit, wie gegen den flüssigen Doppeltkohlenwasserstoff. *S.*

Caoutschin. Himly legte diesen Namen einem Körper bei, welchen er aus dem Caoutschuköl abschied. Seine Zusammensetzung entspricht nach Himly der Formel: C_5H_8, welches die des Dadyls und der übrigen sauerstofffreien ätherischen Oele ist.

Zur Darstellung des Caoutschins nimmt man bei der Rectification des rohen Caoutschuköls nur das bei 140° — 280° Uebergehende und schüttelt es mit wässriger Schwefelsäure, so lange sich diese noch färbt. Das Oel wird alsdann mit Wasser und Aetzkali gewaschen; es hat jetzt einen eigenthümlich ätherischen Geruch und wird mit Wasser rasch destillirt. Das durch Chlorcalcium von allem Wasser befreite Destillat wird wiederholten Destillationen unterworfen und nur die Producte zwischen 160° und 170° aufgesammelt. Man hat jetzt Caoutschin, gemengt mit einem noch flüchtigern Körper, welchen man durch Erhitzen in einer Retorte entfernt. Sobald die Flüssigkeit 166° erreicht hat, destillirt man rascher und fängt nur die zwischen 168° und 171° übergehende Flüssigkeit auf. Diese Operation wird mehremal wiederholt. Das erhaltene Oel wird nun in einem erkälteten Gefäfse mit trocknem salzsauren Gas

bis zur Uebersättigung behandelt und die nach einigen Tagen aus dem salzsauren Oele sich abscheidende, braune, harzartige Materie entfernt. Das Oel wird in absolutem Alkohol gelöst, mit wässrigem Weingeist wieder daraus geschieden, sodann mit Wasser und endlich mit Chlorcalcium behandelt. Das so gereinigte, salzsaure Caoutschin wird zerlegt, indem es zweimal über ätzenden Kalk oder Baryt vorsichtig destillirt wird, worauf man das Oel, nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, noch einigemal über Kalium rectificirt.

Das Caoutschin ist wasserhell, ölartig, von Geruch fast wie Pomeranzenöl und von eigenthümlich brennend-gewürzhaftem Geschmack. Bei + 16° ist sein specif. Gew. 0,8423; das specif. Gew. seines Dampfes 4,461. Der Siedpunkt des Caoutschins ist constant bei 171,5°. Es ist in absolutem Alkohol, ätherischen und fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen löslich. *S.*

Caoutschuk. (Federharz, elastisches Harz; *Gummi elasticum, Resina elastica; Gomme élastique; Elastic gum, India rubber.*)

Zusammensetzung (Faraday):		In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff	305,75	87,5	87,2
7 At. Wasserstoff	43,67	12,5	12,8
	349,42	100,0	100,0

Das Caoutschuk ist ein eigenthümlicher, unmittelbarer Pflanzenstoff. Wie das Gummi, die Stärke und die Harze kommt das Caoutschuk in vielen Pflanzen verschiedener Familien vor und zwar in dem Milchsafte derselben. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es verschiedene Modificationen desselben giebt. Die Pflanzen, welche es in gröfster Menge und namentlich den technischen Zwecken liefern, sind: Siphonia elastica, S. Cahuchu (heifst auch Hevea Caoutchouc, H. Guianensis, Jatropha elastica) in Südamerika, Gujana; sodann Urceola elastica, auf Sumatra, Java; ferner Ficus elastica, indica, religiosa in Ostindien und Artocarpus incisa, integrifolia in Westindien. Aufserdem werden noch erwähnt: Castilleja elastica, Cecropia peltata, Hippomane biglandulosa u. a. m.

Man führt endlich das Caoutschuk als einen Bestandtheil des Milchsaftes der Papaveraceen, der Euphorbiaceen, des Lattichs, des Löwenzahns und anderer Pflanzen mit an. Nach den Beobachtungen von Nees v. Esenbeck u. Clamor Marquart ist das Caoutschuk nur in dem Safte des Stammes der Ficus elastica enthalten. Im Safte der Blätter und Zweige fanden sie statt dessen ein Klebharz (Viscin), welches sie als eine Modification des Caoutschuks betrachten, in welches dieselbe später verwandelt werde. Sie vermuthen, dass dieses Viscin der Stoff sey, der in den Milchsäften unserer einheimischen Pflanzen unter dem Namen des Caoutschuk gewöhnlich angeführt wird. Der das Caoutschuk liefernde Milchsaft ist in den sogenannten Lebenssaftgefäfsen (*Vasa laticis*) der Pflanzen enthalten.

Das Caoutschuk wurde zu Anfange des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Abhandlung darüber ist von la Condamine und 1751 gedruckt erschienen. Das Caoutschuk ist nachher der Gegenstand vieler Untersuchungen geworden, unter welchen

Digitized by Google

als die neueste und bedeutendste die von Faraday angeführt werden muss.

Der Handel liefert das Caoutschuk in dreierlei Form: als flüssigen Saft, als Flaschencaoutschuk und in Gestalt von Tafeln als sogenannten Gummispeck.

Der Caoutschuksaft kommt von Amerika in Flaschen von Kupfer oder in Caoutschukflaschen. Er überzieht sich in denselben mit einer dünnen Haut von erstarrtem Caoutschuk. Der Saft selbst ist dicklich, blassgelb, dem Rahme ähnlich. Er riecht säuerlich, faulig. Nach der Analyse von Faraday besteht derselbe in 100 Thln aus: 31,70 Caoutschuk; 1,9 Pflanzeneiweifs und Spuren von Wachs; 7,13 eines eigenen, bittern stickstoffhaltigen Stoffes, der in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich löst, und von salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird; 2,9 einer in Wasser und in Alkohol unlöslichen Substanz; und 56,37 Wasser, mit einer geringen Menge freier Säure, die Bleisalze fällt und Eisensalze grün färbt, ohne Fällung. Das specif. Gew. des Saftes ist 1,01174. Beim Erhitzen und durch Zusatz von Alkohol gerinnt derselbe augenblicklich, weil das Eiweifs coagulirt wird, welches das Caoutschuk als Emulsion suspendirt erhält. In dem frischen Safte schwimmt das Caoutschuk in der Form von mikroskopisch kleinen Kügelchen umher. Wird der von Faraday untersuchte Saft in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so verhärtet er bald und liefert ein zähes elastisches Caoutschuk von brauner Farbe, das 45 Proc. vom Gewichte des Saftes beträgt. Ueberlässt man den Saft für sich der Ruhe, so scheiden sich die emulsiven Bestandtheile desselben in Form eines Rahms oben ab, während die unten befindliche Flüssigkeit braun und klar wird. Mit Wasser lässt er sich in jedem Verhältnisse vermischen, indem er dabei keine weitere Veränderung erleidet, als dass er mehr verdünnt wird.

Das Caoutschuk, welches in Form von gröfseren und kleineren Flaschen zu uns kommt, wird auf die Weise zubereitet, dass man den ausgeflossenen Saft auf Formen von trocknem Thon streicht, ihn über rauchendem Flammenfeuer, woher die schwarze Farbe, trocknen lässt, wieder überstreicht, trocknet und damit fortfährt, bis der Ueberzug die erforderliche Dicke erhalten hat, worauf man die innere Form zerschlägt, oder durch Aufweichen in Wasser entfernt. Dieses Caoutschuk enthält mit Abrechnung des Wassers dieselben Bestandtheile, wie der Saft, wenn auch nicht stets in gleichem Verhältnisse. Es ist verunreinigt durch den Rufs, der ihm seine schwarze Farbe ertheilt und manche Stoffe, die beim Gerinnen eingeschlossen werden. Sein specif. Gew. ist 0,9335, mithin gröfser, als das des reinen Caoutschuks.

Das sogenannte Speckgummi kommt in 2 bis 3 Zoll dicken Tafeln vor, welche aufsen rauh und braunschwarz, innerlich porös, undurchsichtig, weifs, dem Käse sehr ähnlich sind, und von dem nicht vollständig ausgetrockneten Eiweifs beim Zerschneiden einen fauligen Geruch verbreiten. Dasselbe wird wahrscheinlich so bereitet, dass man den Milchsaft in kleine flache Gruben leitet, welche sich am Fufse des Stammes befinden, und hier eintrocknen lässt.

Zur Darstellung des reinen Caoutschuks bediente sich Faraday des Saftes. Derselbe wird mit seinem vierfachen Volumen Wassers vermischt und nach 24 Stunden, wenn das Caoutschuk als Rahm sich auf der Oberfläche gesammelt hat, die darunter stehende Flüssigkeit fast ganz abgezapft. Man wiederholt diese Operation, so lange als das Wasser noch

etwas aufnimmt. Da in reinem Wasser das fein zertheilte Caoutschuk leichter suspendirt bleibt, so kann man zur Erleichterung der Abscheidung demselben etwas Kochsalz oder Salzsäure zusetzen, welche man zuletzt durch reines Wasser hinwegnimmt. Nach Vollendung des Auswaschens erhält man das Caoutschuk rein. Es ist nur noch von Wasser durchdrungen und darin so fein zertheilt, dass es beim Umrühren damit sogleich eine Milch bildet, aus der es nur langsam sich wieder abklärt. Es ist in diesem Zustande milchweifs. Man entfernt das Wasser durch Verdunstung oder durch Einsaugen mittelst Fliefspapier oder eines Ziegelsteins. So wie das Caoutschuk anfängt Zusammenhang zu bekommen, lässt sich ein grofser Theil des Wassers durch Pressen aus demselben entfernen. Es bildet bald eine weifse, undurchsichtige, elastische Haut, welche nach vollständigem Austrocknen wie Hausenblasengelée, durchsichtig und farblos wird. Man kann nach diesen Erscheinungen annehmen, dass die in dem Milchsafte der Pflanzen schwimmenden Kügelchen von Caoutschuk durch ihr Benetztseyn mit Wasser verhindert sind, aneinander zu kleben, und dass dieses stattfindet, sobald jenes entfernt wird.

Die Eigenschaften des reinen Caoutschuks sind folgende: es ist durchsichtig, farblos, in dickeren Lagen gelblich. Es behält mehre Monate lang die Eigenschaft an Gegenständen zu kleben, und frische Schnittflächen desselben haften, wenn sie, ohne berührt zu seyn, zusammengedrückt werden, sogleich wieder mit der ursprünglichen Kraft aneinander. Das Caoutschuk ist vollkommen elastisch und nimmt nach dem Ausziehen wieder sein vorheriges Volum ein. Beim Ausziehen wird es unklar, perlfarben und faserig, erhält aber beim Zusammenziehen seine ersten Eigenschaften wieder. Es ist Nichtleiter der Elektricität. Sein specif. Gew. ist 0,925 und kann durch Zusammenpressen nicht bleibend erhöht werden. In der Kälte wird es hart, schwierig biegsam, jedoch nicht spröde. Die Wärme verleiht ihm seine vollkommne Dehnbarkeit wieder, und einmal durch dieselbe erweicht, verliert es seine Biegsamkeit nicht plötzlich, wenn es heftig erkältet wird. Nach neueren Angaben lässt sich das eingetrocknete Caoutschuk durch längere Digestion in Ammoniak wieder in den emulsiven Zustand zurückführen.

Gegen Auflösungsmittel ist das Verhalten des reinen und des ordinären Caoutschuks gleich. In Wasser ist das Caoutschuk unlöslich; wird es damit gekocht, so quillt es auf und ist den Lösungsmitteln zugänglicher. Das schwarze Caoutschuk wird dabei an den Kanten durchscheinend. In Alkohol ist das Caoutschuk ebenfalls ganz unlöslich. In Aether, den man durch mehrmaliges Schütteln gänzlich von Alkohol befreit hat, ist das Caoutschuk löslich. Die Menge des von Aether wirklich gelösten Caoutschuks ist äufserst gering (2 Drachmen auf 16 Unzen). Das meiste ist in dem Aether nur aufgequollen, und derselbe wird mit Hinterlassung des Caoutschuks eingesaugt, wenn man die Auflösung auf einen Ziegelstein streicht. Es wird angegeben, dass durch den Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure zum Aether dessen Fähigkeit, das Caoutschuk aufzulösen, bedeutend vermehrt werde.

Die Auflösung des reinen Caoutschuks ist ungefärbt, die des schwarzen hinterlässt den Rufs und andere Verunreinigungen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Caoutschuk mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück und behält dabei für längere Zeit eine haftende Oberfläche. Die ätherische Auflösung wird durch Alkohol gefällt. Dem Aether

Digitized by Google

ganz analog verhalten sich gegen das Caoutschuk die meisten ätherischen Oele. Es schwillt darin auf das 50 bis 60fache seines Volumens auf, während nur ein geringer Theil sich wirklich löst. Dies ist der Fall bei dem Steinöl, Theeröl, Steinkohlentheeröl, sodann bei rectificirtem Terpentinöl, Rosmarinöl, Lavendel-, Cajeput-, Sassafras-Oel und dem Oel des Copaivabalsams. Das aus jungen Fichtensprossen mit Wasser destillirte Oel soll ein besseres Lösungsmittel als das Terpentinöl seyn. Diese sämmtlichen Oele hinterlassen das Caoutschuk mit schmieriger, nur schwer austrocknender Oberfläche. Doch gelingt es, mittelst erhitzter Wasserdämpfe die Lösungsmittel zu entfernen, allein das Caoutschuk hat dann oft seine wesentlichste Eigenschaft verloren, es ist spröde, brüchig geworden und zu technischen Zwecken völlig unbrauchbar. Den verharzenden ätherischen Oelen, namentlich dem Terpentinöl, gereicht dabei der geringste Gehalt an Harz zu grofsem Nachtheil, indem dies die Auflösung erschwert und das Austrocknen unmöglich macht. Die Anwendung frisch destillirter Oele, namentlich wenn die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure geschehen ist, soll diese Nachtheile beträchtlich vermindern. Nach Lüdersdorff erhält man ein verbessertes Lösungsmittel des Caoutschuks, wenn man in frisch rectificirtem Terpentinöl 3 Proc Schwefel in der Hitze auflöst. Von dem klaren, gelben, Schwefel haltenden Oele werden je nach dem Zwecke auf 1 Thl. Caoutschuk 2, 5 bis 10 Theile angewendet. Dasselbe soll nach dem Eintrocknen das Caoutschuk weder klebrig noch spröde hinterlassen. Am meisten ist als Auflösungsmittel des Caoutschuks das aus der Destillation desselben gewonnene Caoutschuköl gerühmt und auch technisch im Grofsen angewendet worden.

In den oben nicht erwähnten ätherischen Oelen, und in fetten Oelen löst sich das Caoutschuk, nach vorherigem Aufquellen, unter Verlust seiner Eigenschaften auf. Ueberhaupt nicht löslich ist es nach Achard in Nelken-, Zimmt-, Lein- und Mohn-Oel, so wie in brenzlichem Thieröl (Dippelsöl). 20 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen 1 Thl. Caoutschuk zu einer milchigen Flüssigkeit auf. Nach dem Austrocknen bleibt das Caoutschuk durchsichtig und elastisch zurück (Lampadius).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Caoutschuk gegen ätzendes Ammoniak. Das Verfahren, es mittelst desselben in emulsionartigen Zustand zu versetzen, besteht nach einem von Sumers in London darauf genommenen Patente darin, dass fein zerschnittenes Caoutschuk mit concentrirtem Ammoniak übergossen und 4 Monate lang in einem verschlossenen Gefäfse damit digerirt wird. Der alsdann aufgelöste Theil wird abgegossen, das Ammoniak durch Verflüchtigung entfernt, worauf das Caoutschuk in emulsionartigem Zustande sich ausscheidet und zwar in so feiner Vertheilung, dass es ähnlich wie in dem frischen Safte des Caoutschuks eine Art Milch oder Rahm bildet und ganz auf gleiche Weise, wie jener zu Ueberzügen und Instrumenten verwendbar seyn soll.

Von verdünnten Säuren wird das Caoutschuk nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe nur langsam, ohne Bildung von Gerbstoff, auf; in der Hitze entwickelt sich schweflige Säure, und das Caoutschuk wird in eine terpentinartige Masse verwandelt. Von rauchender Salpetersäure wird es rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas angegriffen und aufgelöst. Die aus dieser Auflösung durch Wasser niedergeschlagenen gelben Flocken lösen sich in Alkohol, Säuren und Alka-

lien, aber nicht in ätherischen Oelen. In der concentrirten Aetzkalilösung zeigt sich das Caoutschuk selbst beim Kochen unlöslich.

An der Luft ist das Caoutschuk unveränderlich. Es wird auch von den meisten Gasen wenig oder gar nicht angegriffen, wie z. B. von Chlorgas, schwefligsaurem, salzsaurem Gas, Ammoniakgas, Kieselfluorwasserstoffgas. Dagegen wird es von salpetrigsaurem Gas ziemlich schnell zerstört.

In der Hitze wird das Caoutschuk erweicht. Es schmilzt bei + 120° und kann alsdann, ohne zersetzt zu werden, noch eine bedeutend höhere Temperatur ertragen. Es bleibt nach dem Erkalten flüssig, schmierig und trocknet nur in ganz dünner Schicht nach Jahresfrist wieder. Es ist in Alkohol und kaustischen Alkalien kaum merklich löslich. Beim stärkeren Erhitzen beginnt das Caoutschuk einen starken, nicht unangenehm riechenden, höchst entzündlichen Dampf auszustoßen. Bei reinem Caoutschuk bilden sich während der Destillation neben den brennbaren Gasen weder Kohlensäure noch Ammoniak, während das ordinäre Caoutschuk, wegen der darin enthaltenen Verunreinigungen, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser liefert. Das Hauptproduct der Destillation ist das brenzliche Caoutschuköl (Caoutschukin, s. diesen Art.). Ueber das Caoutschuk und seine Zersetzungsproducte vergleiche man: *De Caoutschuk ejusque destillationis siccae productis et ex his de Cautschino, novo corpore ex hydr. et carb. comp. disserit. Fr. C. Himly. Götting.* 1835. *u. Annal. d. Pharm. Bd.* 27. *S.* 40.

Die technische Anwendung des Caoutschuks ist mannigfaltig und bedingt durch die angeführten, ausgezeichneten Eigenschaften desselben, seine Dehnbarkeit, Undurchdringlichkeit und Unveränderlichkeit in Berührung mit den meisten Agentien. Der Caoutschuksaft wird zur Verfertigung verschiedener, wasserdichter Geräthe, wie Ueberschuhe, Stiefel, zu biegsamen Schläuchen und Röhren angewendet. Zu letzterem Zwecke wird er, mit Wasser verdünnt, auf Formen von Gyps gestrichen, welche das Wasser schnell einsaugen. Er dient ferner zur Darstellung der etwa eine Linie dicken, sehr biegsamen Caoutschukplatten, welche in dem Handel unter dem Namen von Resina elastica tabulata vorkommen. Dieselben eignen sich zum Verbinden von Gefäßen, namentlich aber zur Anfertigung der biegsamen Caoutschukröhren, welche als elastische Verbindungsglieder chemischer Apparate von unschätzbarem Werthe sind. Man verfertigt sich diese kleinen Caoutschukröhren, indem man ein Stück der Platte von erforderlicher Größe nimmt, es über eine Glasröhre, von deren Weite man die Caoutschukröhre wünscht, so zusammenlegt, dass beide Längsränder der Platte flach aufeinander liegen, worauf man mit einer glatten und scharfen Scheere die beiden Ränder auf einmal abschneidet. Die frischen Schnittflächen haften sogleich aneinander; wo dies nicht vollkommen der Fall ist, geschieht es bei leichtem Andrücken, man zieht die Röhre einigemal etwas in die Länge und die Vereinigung ist vollkommen. Es ist schon bei dem Artikel »organische Analyse« erwähnt worden, welche wichtige Dienste gerade zu diesen Zwecken die Caoutschukröhren leisten. Die Caoutschukflaschen lassen sich, wenn sie in Aether gelegt und aufgeweicht werden, mit bedeutender Vergrößerung ihres Volumens aufblasen. Man versieht zu diesem Zwecke den aufzublasenden Beutel mit einem Sperrhahn, und bläst langsam und allmählig, wodurch es gelungen ist, aus einer wallnussgroßen Flasche einen Ballon von 10 bis 15 Zoll Durchmesser darzustellen. Man muss dabei etwas Lykopo-

dium oder feine Stärke in den Ballon bringen, damit dessen innere Wände nicht aneinander kleben. Man benutzt diese aufgeblasenen Flaschen als Gasbehälter, oder zerschnitten als Caoutschukplatten. Die bedeutendste Anwendung des Caoutschuks ist jedoch die zur Darstellung wasserdichter, elastischer Zeuge, zu welchem Ende Caoutschuksaft oder eine dicke Auflösung des Caoutschuks zwischen zwei Stoffe gebracht wird, welche man durch Walzen vereinigt und austrocknet. Wie schwierig die Darstellung einer Caoutschuklösung ist, welche eintrocknet und die erforderlichen Eigenschaften beibehält, ist oben zu sehen, wo von dessen Lösungsmitteln die Rede ist. Die besten Lösungsmittel, wie die Theeröle, haben den unangenehmen Geruch, andere, wie das Caoutschuköl, den hohen Preis gegen sich, da das Lösungsmittel unter allen Umständen verloren wird. Man wird zu diesem Ende auf die Anwendung des frischen Saftes zurückkommen, wenn sich nicht die Methode der Auflösung mit Ammoniak im Grofsen bewährt. Das durch Hitze geschmolzene Caoutschuk ist wenig anwendbar, weil es so lange schmierig bleibt. Doch dient es in manchen Fällen, z. B. bei Destillationen von Säuren, um Fugen luftdicht zu machen, wo die hohe Temperatur und die sauren Dämpfe ein anderes Lutum nicht zulassen. *S.*

Caoutschuköl. (Caoutschukin.) Das Caoutschuköl wird im Grofsen durch die Destillation des Speckgummis oder des Caoutschuks in Beuteln bereitet, indem diese zerschnitten und in kupfernen oder gusseisernen Retorten erhitzt werden. Die Producte der Destillation werden in geeigneten Dampfverdichtungsapparaten aufgefangen, die wegen der grofsen Menge des dabei auftretenden höchst entzündlichen Dampfes, in einem besondern, von der Feuerstelle getrennten Raume aufgestellt sind. Man erhält anfangs ein helles, später ein schwarzes Oel, und als Rückstand eine glänzende Kohle. Das Caoutschuk liefert 80 — 84 Proc. rohes braungefärbtes Oel von 0,89 — 0,84 specif. Gew. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen, durch zweimalige Rectification (mit Kalkmilch?) gereinigt. Man giebt an, dass die Reinigung des Oels auch durch Schwefelsäure oder Thierkohle geschehe. Trommsdorf erhielt bei der Reinigung durch Destillation nur 16 — 20 Proc. reines Oel.

Das gereinigte Caoutschuköl ist wasserhell, von starkem, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und seine Dämpfe sind schwer, so dass sie sich aus einem Gefäfse in das andere giefsen lassen. Sein specif. Gew. ist 0,680. An der Luft verändert sich seine Farbe in gelb, roth, braun. Der Siedpunkt dieses Oels ist bei 34° und steigt nach und nach bis auf 65°, woraus man erkennt, dass es ein Gemenge verschiedener Oele ist. Das Caoutschuköl enthält keinen Sauerstoff, seine Zusammensetzung entspricht der des ölbildenden Gases.

Das Caoutschuköl wird als das beste Lösungsmittel des Caoutschuks (s. dies) empfohlen. Dasselbe löst ferner die Harze, den Mastix, das Dammarharz, den Schellack und geschmolzenen Bernstein zu brauchbaren Firnissen.

Das Caoutschuköl ist der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen geworden. Bouchardat zerlegte es durch die Destillation in einen flüchtigern Theil, der aus Eupion, flüssigem Doppeltkohlenwasserstoff und Caoutschen besteht, und in einen weniger flüchtigen, bei 315° siedenden, welchen er Hevéen (von Hevea Guianensis) genannt hat. Himly, der das Caoutschuköl ebenfalls durch Fraktionirung der Destil-

lationsproducte in verschiedene Theile zerlegte, nannte den zwischen + 33° — 44° übergehenden Theil Faradayin. Derselbe ist nichts anders als das oben beschriebene gereinigte Caoutschuköl. Das bei + 168° — 171° übergehende Oel nennt er Caoutschin. Es besitzt Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Heveen, unterscheidet sich jedoch durch seine Zusammensetzung. Vielleicht ist das Caoutschin ein Gemenge des Héevens mit Caoutschuköl. (Vergl. A. Bouchardat: *Ann. d. Pharm. Bd.* 27. *S.* 30. u. Himly's beim Art. Caoutschuk citirte Dissertation.)

S.

Capacität, ein Wort, das in der Chemie in mehrfachem Sinne gebraucht wird und bald durch Geräumigkeit, bald durch Fähigkeit oder Vermöglichkeit übersetzt werden kann. In ersterer Bedeutung gebraucht man es, wenn man von der Capacität eines Gefäfses spricht; man meint damit den Rauminhalt, das innere Volum desselben. Unter Sättigungs-Capacität (Sättigungsvermögen) einer Säure versteht man die Fähigkeit derselben, eine Base zu neutralisiren oder mit derselben ein neutrales, in der Regel auf Pflanzenfarben nicht einwirkendes Salz zu bilden. Als Maafs derselben nimmt Berzelius die Sauerstoffmenge, die in so viel einer Base enthalten ist, als zur Sättigung von 100 Thln. der wasserfreien Säure erfordert wird. So sagt er, das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure sey 19,96, weil 100 wasserfreier Schwefelsäure ein Quantum Alkali, Erde oder Metalloxyd sättigen, worin 19,96 Thle. Sauerstoff enthalten sind. Es ist leicht einzusehen, dass die zum Maafs des Sättigungsvermögens gewählte Zahl abhängt von dem Atomgewicht der Säure und dem Sauerstoffverhältniss zwischen Säure und Base in den Neutralsalzen, einem Verhältniss, wornach man eben, wenn es angeht, das Atomgewicht der Säure zu reguliren pflegt. — Capacität für die Wärme, Wärmecapacität, ist synonym mit specifischer Wärme, worüber schon in dem Artikel Calorimeter einiges gesagt, und in einem eigenen Artikel das Ausführlichere mitgetheilt werden wird. *P.*

Capelle (Sandkapelle). Die Capelle ist ein gusseiserner Kessel, welcher den Retorten und Kolben als Sandbad dient. Die Gröfse der Capelle richtet sich nach dem Zwecke. Gewöhnlich ist ihr weitester Durchmesser 12 Zoll und ihre Tiefe 10 Zoll. Sie hat einen etwa zwei Finger breiten, umgeschlagenen Rand, mit welchem sie dem gemauerten Heerde aufsitzt. Der Rand hat einen halbzirkelförmigen Ausschnitt, in welchen, bei Arbeiten mit Retorten, der Hals dieser gelegt wird. Die Capelle enthält die erforderliche Menge fein gesiebten Sandes, denn eingemengte gröbere Steinchen veranlassen leicht einen Bruch der Glasgefäfse. Letzteren unterbreitet man beim Einsetzen in die Capelle in der Regel eine 2 bis 3 Finger starke Lage von Sand und füllt damit den Zwischenraum von Retorte und Capelle bis zur Höhe des Inhaltes der ersteren an. In vielen Fällen, besonders bei Destillationen wenig flüchtiger Körper, ist es sehr zwekmäfsig, die Capelle mit einem kesselförmigen Gefäfse (Dom) zur bessern Zusammenhaltung der Wärme zu bedecken.

Die Feuerung geschieht unter der Capelle in einem geschlossenen, gemauerten Feuerraume, der mit Zug, Rost und Aschenfall versehen ist. Es ist dazu jedes Brennmaterial anwendbar, doch sind Kohlen vorzuziehen. Man muss beim Feuern unter der Capelle stets darauf Rücksicht

nehmen, dass die derselben einmal ertheilte Temperatur lange anhält und nicht schnell, durch Hinwegnahme des Feuers, wieder herabgestimmt werden kann. Dieser Umstand, dass man nämlich bei Arbeiten mit der Capelle in der Regulirung der Temperatur allzu sehr beschränkt ist, hat ihre Anwendung in den chemischen Laboratorien selten gemacht. S.

Caphopicrit. Von Henry für das Rhabarbarbitter (Rhein) vorgeschlagener Name.

Capillarität. Wenn ein starrer Körper in eine Flüssigkeit getaucht wird, so bleibt die Oberfläche dieser in der Nähe des Körpers ganz in der Regel nicht horizontal, sondern sie hebt oder senkt sich daselbst. Noch mehr ist dies der Fall in dem Zwischenraum, der gebildet wird, wenn man zwei in eine Flüssigkeit getauchte Körper einander nähert, und am vollständigsten ausgebildet tritt die Erscheinung auf innerhalb einer eingetauchten offenen Röhre, da dann ein Theil der Flüssigkeit ringsum von einem festen Körper berührt wird. Das Sinken oder Steigen der Flüssigkeit in der Röhre ist hierbei, unter sonst gleichen Umständen, desto gröfser, je enger die Röhre. Sehr enge Röhren, deren Durchmesser sich mit dem eines Haares vergleichen lassen, nennt man Capillarröhren, Haarröhrchen; da nun solche Röhrchen die erwähnte Eigenschaft in ausgezeichnetem Grade zeigen, so hat man diese mit dem Namen Capillarität (Haarröhrigkeit) belegt, die daraus hervorgehenden Erscheinungen Capillarphänomene genannt, und die Ursache derselben Capillarkraft, Haarröhrchenkraft.

Als erste Ursache der Capillar-Erscheinungen muss man eine von dem festen Körper ausgehende, in unmessbar kleine Ferne auf die Flüssigkeit wirkende Anziehungskraft annehmen, dieselbe, von welcher wir auch die Phänomene der Adhäsion oder des Anhaftens der Flüssigkeiten an starren Körpern ableiten. Die Capillarphänomene bilden demnach nur eine specielle Klasse von den Adhäsionsphänomenen und ihre eigenthümliche Gestalt verdanken sie einem Zusammenwirken jener Adhäsionskraft mit der gegenseitigen Anziehungskraft (Cohäsionskraft) der Flüssigkeitstheilchen und, unter den gewöhnlichen Umständen, auch der Schwere.

Es kann hier begreiflich nicht der Ort seyn, die Theorie der Capillarität vollständig zu entwickeln; sie erfordert einen sehr hohen mathematischen Calcul und ist überdies, trotz des Nachdenkens der ersten Analytiker, noch nicht zur Vollkommenheit gebracht. Wir wollen hier nur von einem der einfachsten Fälle eine annähernd exacte Idee geben. Gesetzt, es stehe eine offene cylindrische Röhre *a a c c* in einer Flüssigkeit *f f*, die darin durch Capillarwirkung bis *b b* emporsteige. Dieses Aufsteigen erfolgt erstlich aus der Anziehung der dicht über *b b* liegenden Röhrentheile auf diese Flüssigkeitsoberfläche *b b*, und zweitens aus der ähnlichen Anziehung, welche die dicht über *c c* liegenden Röhrentheilchen auf die Flüssigkeitsfläche *c c* ausüben. Die Anziehung der zwischen *b b* und *c c* liegenden Röhrentheilchen auf die zwischen diesen beiden Ebenen befindlichen Flüssigkeitstheilchen heben einander auf. Jede der beiden nicht aufgehobenen Anziehungen kann man proportional setzen dem Product aus dem Umfang der Röhre $2r\pi$ und einer Gröfse α, welche die Anzie-

Fig. 4.

hung der Röhre auf ein zur Einheit angenommenes Stück des Umfangs ausdrückt, also zusammen $= 2 \,.\, 2\, r\, \pi\, \alpha$. Diesen Anziehungen entgegen, wirkt nun 1) die Anziehung der dicht unterhalb $c\,c$ befindlichen Flüssigkeitstheilchen auf die dicht darüber liegenden, eine Anziehung, die man analog $= 2\, r\, \pi\, \alpha'$ setzen kann, und 2) das Gewicht der über $f\,f$ gehobenen Flüssigkeitssäule, welches gleich ist dem Product $r^2\, \pi\, r\, d\, g$, worin $r^2\, \pi$ und h Querschnitt und Höhe dieser Säule, d die Dichtigkeit der Flüssigkeit und g die Intensität der Schwerkraft bezeichnet.

Man hat also:

$$2\, r\, \pi\, (2\, \alpha - \alpha') = r^2\, \pi\, h\, d\, g \text{ also } h = \frac{2\, \alpha - \alpha'}{d\,.\,g} \,.\, \frac{2}{r}$$

Hieraus erhellt, dass die Capillarhöhe h umgekehrt proportional ist dem Durchmesser r der Röhre, und dass sie positiv, Null oder negativ seyn, d. h. eine Hebung (Ascension), keine Niveauveränderung oder eine Senkung (Depression) eintreten kann, je nachdem von $2\, \alpha - \alpha'$ dasselbe gilt, d. h. je nachdem die doppelte Anziehung der Röhrenwand auf die Flüssigkeit gröfser, eben so grofs oder kleiner ist, als die einfache Anziehung zwischen den Flüssigkeitstheilchen.

Die Versuche von Gay-Lussac haben den ersten Satz bestätigt, wie aus folgender Tafel erhellen wird.

Substanzen.	Dichte.	Temperatur.	Steigen der Flüssigkeiten. Röhrendurchmesser.			
			1mm,2914	1mm,9038	10mm,508	berechnet für 1mm.
Wasser . . .	1,0000	8°, 5 C.	23mm,1634	15mm,5861		29mm,79
Weingeist .	0,8196	8	9,1823	6,4012		12,18
»	0,8595	10	9,301			12,01
»	0,9415	8	9,997			12,91
»	0,8135	16	7,078		0,3835	9,15
Terpentinöl.	0,8695	8	9,8516			12,72

Diese Versuche lehren zugleich, was auch aus zahlreichen Beobachtungen älterer und neuerer Physiker (wie Muschenbroek, Link, Emmett, Frankenheim u. A.) hervorgeht, dass die Capillarwirkung verschieden ist nach der Natur der Flüssigkeit, deren Dichtigkeit und deren Temperatur.

Dagegen weifs man aus anderweitigen Erfahrungen, dass sie unabhängig ist von dem Luftdruck, dem man in älteren Zeiten einen Einfluss zuschrieb, und von der Wanddicke der Röhre, was eben die unmessbare Kleinheit des Wirkungskreises der Capillarkraft beweist. Auch die Natur der Röhrenwand hat keinen oder keinen merklichen Einfluss auf die Erscheinung, in so fern eine und dieselbe Flüssigkeit in Röhren oder zwischen Platten von verschiedener Substanz meistens um dieselbe Gröfse gehoben oder gesenkt wird. Indess spielt doch die Beschaffenheit der Oberfläche des festen Körpers dabei eine wichtige Rolle, wie man dies namentlich am Quecksilber zu beobachten Gelegenheit hat, das in Glas-

röhren für gewöhnlich herabgedrückt wird, wenn man es aber eine Zeitlang darin gekocht hat, hängen bleibt, wie Wasser oder eine andere Flüssigkeit, welche das Glas benässt. Diese Erscheinung, welche auch bedingt, dass man zur Erlangung eines sicheren Resultats bei allen Capillaritätsversuchen die Röhren erst mit der Flüssigkeit benässen muss, wenn sie benässbar sind, hat, wenigstens in den meisten Fällen, wahrscheinlich ihren Grund in anhaftender Luft oder Fettigkeit.

Unter den gewöhnlichen Umständen ist die Steig- oder Sinkhöhe der Flüssigkeit in capillaren Räumen eine begrenzte, weil die Schwerkraft entgegen wirkt. Hebt man indess diese Wirkung auf, indem man z. B., wie es neuerlich Plateau gethan, Oel mit einem wasserhaltigen Weingeist von gleichem specif. Gew. übergiefst, und bis in das Oel eine Röhre steckt, so steigt dieses in derselben, sie mag eng oder weit seyn (0,1 Linie bis 4 Zoll), bis zu oberst, wenn nur die Röhre zuvor inwendig mit Oel benässt worden ist und nicht zum Weingeist herausragt.

Die Capillarphänomene lassen sich am leichtesten in Röhren, besonders in Glasröhren, beobachten und messen, daher man auch diesen Weg in der Regel eingeschlagen hat. Für undurchsichtige, feste Körper muss man seine Zuflucht zu Platten nehmen, die einander parallel durch Schrauben beliebig genähert werden können. Einen solchen Apparat hat früher Gay-Lussac und neuerlich Link angewandt. Die Capillarwirkung undurchsichtiger Körper, z. B. Metalle, kann man auch untersuchen, indem man in einer Platte aus denselben ein kleines Loch macht und die Kraft misst, welche zum Eintreten der Flüssigkeit in dasselbe erforderlich ist. Das Maafs dieser Kraft liefert die Höhe einer Säule aus derselben Flüssigkeit. Einen solchen Apparat hat neuerlich Oersted beschrieben.

Die Capillarphänomene äufsern sich in sehr mannigfacher Gestalt in einer grofsen Zahl von Fällen, wo ihr Einfluss manchmal wichtiger, als man gemeiniglich glaubt. Sie bewirken unter anderm, dass Flüssigkeiten in Röhren, die sie benässen, eine concave, und in solchen, die sie nicht benässen, eine convexe Oberfläche annehmen; dass schwimmende Körper, welche die Flüssigkeit herabdrücken, einander abzustofsen scheinen, wenn sie genähert werden, und solche, welche die Flüssigkeit heben, umgekehrt einander scheinbar anziehen; dass alle rissigen, porösen oder pulverigen Körper, wenn sie von der Art sind, dass sie von der Flüssigkeit benässt werden, diese bis zu ihrer Oberfläche aufsaugen u. s. w. Die capillare Anziehung, welche pulverförmige Körper auf Flüssigkeiten ausüben, spielt namentlich in der Chemie eine bedeutende Rolle, denn sie ist die Ursache, dass manche Niederschläge erst nach wiederholten Auswaschungen von der letzten Spur der Mutterlauge befreit werden können. Eine ähnliche Anziehung, wie zwischen festen und flüssigen Körpern, findet auch zwischen festen und gasigen Körpern statt, und diese giebt Veranlassung zu der zahlreichen und wichtigen Klasse von Erscheinungen, welche in dem Art. Absorption beschrieben wurden.

Besonders interessant und wichtig, aber auch noch lange nicht vollständig genug untersucht sind die Capillarphänomene in den Fällen, wo capillare Räume von zwei verschiedenartigen entweder tropfbaren oder gasigen Flüssigkeiten begrenzt werden. Diese wollen wir unter dem Art. Diffusion näher betrachten. *P.*

Caprinsäure, *acide caprique.* — Formel der Säure in dem Bleisalz: $C_{18}H_{28}O_3$.

Zusammensetzung: (Chevreul.)

		in 100 Th.	Gefunden.
18 At. Kohlenstoff	1375,83	74,35	74,00
28 » Wasserstoff	174,71	9,44	9,75
3 » Sauerstoff	300,00	16,21	16,25
1 » wasserfreie Caprins.	= 1850,54	100,00	100,00

Von Chevreul in der Kuhbutter entdeckt.
Darstellung s. Buttersäuren, Thl. I. S. 997.

Das Caprinsäurehydrat ist, bei 18° C., in seinen Eigenschaften dem Hydrat der Capronsäure ähnlich. Sein specif. Gew. bei dieser Temperatur ist = 0,9103. Wird es bei 11,5° geschüttelt, so gerinnt es zu einer Masse von feinen Nadeln, welche bei 16,5° ihren Zustand behaupten und bei 18° vollkommen flüssig werden. Die Caprinsäure riecht der Capronsäure ähnlich, mit einem Beigeruch nach Ziegenböcken; sie löst sich in 6 Th. Wasser von 20°, in Alkohol in allen Verhältnissen.

Caprinsaure Salze, *Caprates.* — Sie verhalten sich den capronsauren ähnlich.

Caprinsaurer Baryt krystallisirt aus kalt gesättigten Auflösungen, an der Luft, in hanfkörnergrofsen, rundlichen Krystallen; aus gesättigt heifsen Auflösungen in feinen, sehr leichten, fettglänzenden Schuppen, welche in der Leere ihren Glanz behalten. Die Krystalle besitzen einen schwachen Geruch nach Caprinsäure, schmecken schwach alkalisch, bitter, nach Caprinsäure und lösen sich in 200 Thln. Wasser von 20°; die Auflösung reagirt alkalisch und wird an der Luft, durch Bildung von kohlensaurem Baryt, trübe; in verschlossenen Gefäfsen zersetzt sie sich, es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und die rückständige Flüssigkeit riecht genau wie Roqueforter Käse. Das Salz enthält 36,08 Proc. Baryt. (Chevreul.) *J. L.*

Capronsäure, *acide caproique.* — Formel der Säure im Bleisalz: $C_{12}H_{18}O_3$. Formel des Capronsäurehydrats $C_{12}H_{18}O_3 + aq$.

Zusammensetzung: (Chevreul.)

Der wasserfreien Säure:

		in 100 Thln. Berechnet.	Gefunden.
12 At. Kohlenstoff	917,22	68,99	68,33
18 » Wasserstoff	112,31	8,45	9,00
3 » Sauerstoff	300,00	22,56	22,67
1 » wasserfreie Säure	1329,53	100,00	100,00

Des Hydrats:

		in 100 Thln.
12 At. Kohlenstoff	917,22	63,61
20 » Wasserstoff	124,79	8,65
4 » Sauerstoff	400,00	27,74
1 » Capronsäurehydrat	1442,01	100,00

Von Chevreul in der Kuh- und Ziegenbutter entdeckt.
Ueber ihre Darstellung s. Buttersäuren, Thl. I. S. 997.

Digitized by Google

Das Capronsäurehydrat stellt eine wasserklare, ölartige Flüssigkeit dar, riecht sauer, nach Schweifs, schmeckt beifsend, hintennach süfslich nach Aepfeln; ein Tropfen davon, auf die Zunge gebracht, hinterläfst einen weifsen Fleck; sein specif. Gew. ist bei 26° = 0,922; bei 9° wird es noch nicht fest, verdampft an der Luft, und besitzt einen höhern Siedpunkt als Wasser; für sich destillirt, wird das Capronsäurehydrat zersetzt; es löst sich bei 7° in 96 Thln. Wasser, ist mischbar mit Alkohol, Aether und Oelen, löslich in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, wiewohl in geringer Menge, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. — Die Capronsäure ist, wie auch die Caprinsäure in der Butter ohne Zweifel mit Glyceryloxyd verbunden, in der Form von eigenthümlichen Fetten, die man als Capron- und Caprinfett zu unterscheiden hätte. *J. L.*

Capronsaure Salze. — Die capronsauren Salze, *Caproates*, besitzen den Geruch der Säure und werden durch trockne Destillation, unter Rücklassung von Kohle, zersetzt. Das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Strontian- und Baryt-Salz sind in Wasser löslich. —

Capronsaurer Baryt. — Krystallisirt in sechsseitigen perlmutterglänzenden Blättchen; beim Liegen an der Luft werden sie, unter Wasserverlust, undurchsichtig und talkartig. In der Hitze schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Schwärzung. 100 Thle. Wasser von 10,5° lösen 8,02 Thle. capronsauren Baryt. — Er enthält 42 Proc. Baryt (Chevreul). *J. L.*

Capsicin. Scharfer Stoff des spanischen Pfeffers, von *Capsicum annuum*.

Das Capsicin ist von Braconnot aus dem Pericarpium des spanischen Pfeffers dargestellt worden, indem er dasselbe mit Alkohol behandelte, welcher den scharfen Stoff, Wachs, eine stickstoffhaltige Materie und etwas Chlorkalium auszieht. Beim Verdampfen des Alkohols scheidet sich das Wachs ab, worauf der Rückstand noch weiter zur Extractdicke verdampft und mit Aether behandelt wird. Der Aether löst den scharfen Stoff des Pfeffers und hinterlässt ihn beim Verdampfen. Er beträgt 1,9 Proc. der Samenhülsen.

Das Capsicin ist eine gelb- oder rothbraune, weiche Substanz, ähnlich einem Oel oder weichen Harze; es schmeckt anfangs schwach balsamisch, veranlasst jedoch später in der ganzen Mundhöhle ein unerträgliches, peinliches Brennen, welches Gefühl sehr anhält. Das Capsicin wird beim Erwärmen dünnflüssig und raucht beim stärkern Erwärmen. Dieser Rauch verursacht Husten und Niesen und ein Gran Capsicin ertheilt beim Erhitzen diese Eigenschaft der ganzen Luft eines grofsen Zimmers. Das Capsicin erhärtet, wenn es längere Zeit dem Einflusse der Luft oder des Sonnenlichts ausgesetzt wird; von Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas löslich, besonders unter Mitwirkung der übrigen im spanischen Pfeffer enthaltenen Stoffe, daher die brennende Schärfe beim Kauen desselben. Von Alkohol, Aether, Terpentinöl und Aetzkali wird das Capsicin leicht und mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Mit Baryterde bildet es eine unlösliche, scharf schmeckende Verbindung. In Essig ist es etwas auflöslich und der spanische Pfeffer ist häufig angewendet worden, um demselben betrügerischerweise einen scharfen Geschmack zu ertheilen. — Nach Witting, welcher das Capsicin reiner dargestellt zu haben scheint, ist es pulverig, krystallisirbar,

luftbeständig, unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Er giebt ferner an, dass es mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bilde, die in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind und aus denen durch Alkalien das Capsicin abgeschieden werde. Diesem Verhalten nach würde es den organischen Basen anzureihen seyn. — Verdient eine nähere Untersuchung. *S.*

Caput mortuum (*Caput mortuum vitrioli*; *Colcothar*; Englisch Roth). Ist das unreine Eisenoxyd, welches bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure durch Destillation des gemeinen Eisenvitriols als Rückstand bleibt. Dasselbe enthält noch etwas Schwefelsäure und die fremden Metalle des käuflichen Vitriols. Es wurde früher unter diesem Namen in der Medicin angewendet und dient jetzt als englisches Roth zu Putz- und Polirpulver. *S.*

Caramel. In hoher Temperatur geschmolzener Zucker.

Zusammensetzung (Peligot):

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
24 At.	Kohlenstoff	1834,44 . . . 47,5	. . . 47,5
36 »	Wasserstoff. . . .	224,63 . . . 5,9	. . . 6,2
18 »	Sauerstoff	1800,00 . . . 46,6	. . . 46,3
		3859,07 . . 100,0	. . 100,0

Wenn der gewöhnliche, raffinirte Rohrzucker bis auf 180° erhitzt wird, so schmilzt er, ohne verändert zu werden, zu einer klebrigen, ungefärbten Flüssigkeit. Wird die Temperatur höher gesteigert, so bräunt er sich und verliert Wasser; bis auf 210° — 220° erhitzt, und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten, bläht sich der Zucker auf, seine Farbe wird immer dunkler braun, es entweichen Wasserdämpfe, welche eine Spur von Essigsäure und eine ölartige Materie von dem eigenthümlichen Geruche des verbrannten Zuckers enthalten. Es treten dabei durchaus keine gasförmigen Producte auf. Man erhält einen schwarzen, glänzenden Rückstand, der dem Anthracit ähnlich ist und aus Caramel, etwas unzersetztem Zucker und einer bittern Substanz besteht, die sich dabei zufällig bildet. Diese beiden letzteren lassen sich durch Alkohol entfernen.

Der Caramel ist in Wasser vollkommen löslich; die Lösung ist sepiabraun, geschmacklos, der Gährung nicht fähig. Die Zusammensetzung des Caramels ist die des Zuckers, weniger 4 Atom Wasser. Er spielt die Rolle einer schwachen Säure, indem er reichlich das ammoniakalische, essigsaure Bleioxyd fällt und mit Barytwasser einen braunen, unlöslichen Niederschlag bildet.

Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker liefern, auch unter denselben Umständen der Hitze ausgesetzt, ein dem Caramel ähnliches Product. Doch schmelzen der Traubenzucker und der Stärkezucker schon bei 100°, indem sie 9 Proc. Wasser abgeben, worauf sie sich bei zunehmender Temperatur bräunen und zersetzen.

Wenn der Caramel noch über 220° erhitzt wird, so zersetzt er sich unter Verlust von Wasser unter Bildung eines unlöslichen Productes, welches von dem Caramel durch Wasser getrennt werden kann.

Die Auflösung des Caramels wird angewendet, um den Weinen

Digitized by Google

und Confitüren gelbe Farbe zu ertheilen, wozu er, wegen seiner intensiv braunen Farbe und seiner Geschmacklosigkeit, sehr gut sich eignet. Es wird zu diesem Zwecke nicht besonders gereinigt. Auch war früher eine Auflösung von 1 Thl. Caramel in 4 Thln. Wasser unter dem Namen der *Tinctura sacchari* officinell. *S.*

Caranna (*Gummi s. Resina Carannae*). Ein Harz, welches von *Bursera gummifera*, auch von *Amyris* (*Icica*) *Caranna* abgeleitet wird. Es kommt in Stücken vor, die mit Rohrblättern umwickelt sind, ist aufsen schwärzlich grau, innen dunkelbraun, glänzend, in dünnen Stücken durchscheinend, spröde, pulverisirbar. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und riecht anfangs nach Ammoniakgummi, später angenehm balsamisch; sein Geschmack ist bitterlich harzig. Im Allgemeinen hat es Aehnlichkeit mit dem Guajakharz und man findet zuweilen Stücke von schwarzgrünlicher Farbe, auch ganz helle, durchsichtige Stücke.

Das Carannaharz wurde früher in der Medicin zum Räuchern gegen Gicht angewendet, auch ein davon destillirtes Oel (*Oleum Carannae*) innerlich gegeben. *S.*

Carapa moluccensis (Decand.). Indische Pflanze, deren Wurzelrinde verwundet ein weifsliches Gummi ausschwitzt; dieselbe ist bitterlich adstringirend und wird nach Rumph gegen Cholera, so wie gegen andere gallige Krankheiten gegeben. *S.*

Carapa-Oel. Bitteres fettes Oel der Fruchtkerne von *Carapa guianensis*. Wird von den Indianern zum Einreiben des Körpers benutzt, um sich gegen den Stich der Insecten zu schützen.

Das Carapa-Oel wird durch Auspressen in der Sonnenwärme gewonnen. Es wird bei + 4° fest und schmilzt bei + 10°. In Weingeist ist es wenig, in Aether leicht löslich. Durch Alkalien wird es verseift. Sein bitterer Geschmack ist ihm nicht wohl zu nehmen. Durch weiteres Auspressen der Früchte in der Hitze liefern dieselben ein Schmalz. *S.*

Carapa-Rinde. Die Rinde eines in Guiana und Hispaniola einheimischen Baumes (*Carapa guianensis*, Aublet. *Personia Guareoides*, W. *Xylocarpus Carapa*, Spr.). Dieselbe ist dick, aufsen grau, runzlich, hie und da mit grünem Moos bedeckt, innen dunkelrothbraun, im Bruch eben, harzig, splittrig, von bitterm, china-artigem Geschmack. Nach Petroz und Robinet verhält sich die Abkochung derselben gegen Reagentien ähnlich dem der grauen China. Sie fanden in dieser Rinde: ein organisches Alkali (?) (Carapin), Chinasäure (?), Chinaroth (?), rothen, farbigen Extractivstoff, grünes Fett und ein Kalksalz. Das Carapin ist weifs, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches; leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch und wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsaure Salz krystallisirt und löst sich in Wasser (*Journ. de Pharm.* 1821 p. 293. 349). — Wird von Mille gegen Wechselfieber angerühmt. Das schönmaserige Holz desselben Baumes wird zu Möbelarbeiten geschätzt. *S.*

Carapin s. Carapa-Rinde.

Carbamid. Zersetzungsproduct der Chlorkohlensäure durch Ammoniak. Von Regnault entdeckt. Formel; CO, N_2H_4 (Regnault).

Zusammensetzung:

			in 100 Thln.
1 At.	Kohlenstoff	76,43	20,20
1 »	Sauerstoff	100,00	26,43
2 »	Stickstoff	177,04	46,78
4 »	Wasserstoff	24,96	6,59
1 »	Carbamid	378,43	100,00

Das Carbamid ist im reinen Zustande nicht bekannt, sondern nur mit Salmiak gemengt. — Leitet man in einen und denselben Ballon trockne Chlorkohlensäure und Ammoniakgas, so condensiren sich beide zu einem festen, weifsen krystallinischen Körper, der, nach Regnault, ein Gemenge von Carbamid und Salmiak ist. Ein At. Chlorkohlensäuregas und 2 Aeq. Ammoniak erzeugen 1 At. Carbamid und 1 Aeq. Salmiak: $CO, Cl_2 + Ad_2H_4 = CO, Ad + Cl_2 Ad H_4$. — Das Carbamid ist löslich in Wasser; die Auflösung wird weder durch Baryt-, noch durch Kalksalze gefällt. Durch Behandlung mit Essigsäure oder anderen organischen Säuren scheint es nicht zersetzt zu werden, wenigstens findet kein Aufbrausen statt. Starke Mineralsäuren verwandeln es, bei Gegenwart von Wasser, in kohlensaures Ammoniak, welches sein Ammoniak an die Mineralsäure abtritt, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. *J. L.*

Carbobenzid s. Benzon.

Carbyl s. Carbylsulphat.

Carbylschwefelsäure.

Zusammensetzung: (Magnus.)

4 At.	Schwefel	804,660	32,54
4 »	Kohlenstoff	305,740	12,36
10 »	Wasserstoff	62,397	2,52
13 »	Sauerstoff	1300,000	52,58
1 »	Carbylschwefelsäure =	2472,797	100,00

Die von Magnus unter dem Namen Aethionsäure (s. Bd. I. S. 143.) beschriebene Verbindung ist ein Gemenge von Aetherunterschwefelsäure mit Carbylschwefelsäure. Wenn dasselbe zum Sieden erhitzt wird, so geht die Carbylschwefelsäure nach und nach in Aetherunterschwefelsäure über. Noch ehe diese Umwandlung ganz vollendet war, sättigte Magnus mit Baryt und erhielt, neben ätherunterschwefelsaurem Baryt, ein neues Barytsalz, welches 44,033 Baryt und 55,967 Säure enthielt. Spätere Versuche zeigten, dass beim Sättigen einer wässrigen Lösung von Carbylsulphat mit Baryt ein Salz von genau derselben Zusammensetzung erhalten wird. Auf die Säure dieses Salzes übertrug Magnus den Namen Aethionsäure. Es ist jedoch passender, dieselbe Carbylschwefelsäure zu nennen, da weder ihre Entstehung aus dem Carbylsulphat, noch ihr Verhalten auf einen nothwendigen Zusammenhang mit Aether hinweist, wie dies durch den Namen Aethionsäure geschieht.

Die Carbylschwefelsäure entsteht beim Auflösen des Carbylsulphats in Wasser und wird in reinem Zustande durch die Zerlegung des carbylschwefelsauren Baryts mittelst Schwefelsäure erhalten. Nach der Entfernung des schwefelsauren Baryts hat man eine stark saure Flüssigkeit,

welche sich, bis zu einem gewissen Punkt, ohne Zerlegung abdampfen lässt.

Die Carbylschwefelsäure enthält die Bestandtheile von 4 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether ($4\,SO_3 + C_4H_{10}O$), allein sie selbst und ihre Salze liefern bei Zersetzungen auf keine Weise weder Aether noch Alkokol, so dass als Ausdruck ihrer Zusammensetzung eine andere Gruppirung ihrer Atome erforderlich ist. Aus der Zusammensetzung ihrer Salze könnte man annehmen, dass zwei Atome des in der Carbylschwefelsäure befindlichen Schwefels, mit 6 At. Sauerstoff zu 2 At. Schwefelsäure verbunden, darin enthalten sind, welche ihre Sättigungscapacität unverändert beibehalten haben. Die übrigen Sauerstoff- und Schwefelatome wären alsdann mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer Verbindung vereinigt, welche keinen Einfluss auf die Sättigungscapacität der Carbylschwefelsäure äufsert. Mit Wasser erhitzt zerlegt sich die Carbylschwefelsäure in Schwefelsäure und in Aetherunterschwefelsäure (Isaethionsäure) $S_4C_4H_{10}O_{13} + \text{aq.} = (S_2O_5 + C_4H_{10}O_2) + 2\,SO_3$, aq. Auf gleiche Weise zerlegen sich die Auflösungen ihrer Salze in der Hitze in Schwefelsäure und in ein unterschwefelsaures Salz. In trocknem Zustande erhitzt zerlegen sich die carbylschwefelsaueren Salze schon bei 100° und bei höherer Temperatur wird Schwefelsäure aus denselben abgeschieden. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt hinterlassen sie einen Rückstand, der mit Salzsäure übergossen schweflige Säure entwickelt, wie unter gleichen Umständen die ätherunterschwefelsauren Salze. Wenn man nicht annehmen will, dass Unterschwefelsäure in den carbylschwefelsauren Salzen enthalten ist, so würde die Gegenwart der schwefligen Säure daher rühren, dass die Carbylschwefelsäure auch beim Glühen mit Kali in Schwefelsäure und in Aetherunterschwefelsäure zerfällt.

S.

Carbylschwefelsaurer Baryt. Zusammensetzung: $S_4C_4H_{10}O_{13} + 2\,BaO$.

1 At. Carbylschwefelsäure . . .	2472,797	.	56,37
2 » Baryt	1913,760	.	43,63
1 » carbylschwefelsaurer Baryt =	4386.557	.	100.00

Zur Darstellung dieses Salzes wird Carbylsulphat unter möglichster Vermeidung von Erhitzung in kleinen Mengen in Wasser gebracht und die entstehende saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es schlägt sich dabei etwas schwefelsaurer Baryt nieder. Die filtrirte Auflösung enthält carbylschwefelsauren Baryt und stets eine gewisse Menge von ätherunterschwefelsaurem Baryt. Sie wird vorsichtig, bei einer 100° niemals erreichenden Temperatur abgedampft, bis eine Ausscheidung von Salz beginnt, und alsdann so lange durch absoluten Alkohol gefällt, bis die Flüssigkeit ein specif. Gew. von 0,9 hat. Bei Zusatz von mehr Alkohol fällt ätherunterschwefelsaurer Baryt mit nieder. Der sehr lockere Niederschlag wird mit Alkohol von 65 Proc. ausgewaschen, wieder aufgelöst und noch mehrmals auf dieselbe Weise durch Alkohol gefällt, um ihn vollkommen von ätherunterschwefelsaurem Baryt zu trennen. Zur Entfernung des von dem porösen Niederschlag hartnäckig zurückgehaltenen Alkohols, muss das Salz wiederholt in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig bei niedrer Temperatur verdampft werden.

Der carbylschwefelsaure Baryt ist in etwa 100 Thln. Wasser löslich.

Nur die verdünnte Auflösung desselben kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Das trockne Salz verliert im luftleeren Raume nichts von seinem Gewichte. Bei 100° zersetzt es sich und in höherer Temperatur entwickelt es Schwefelsäure und eine eigenthümliche, empyreumatische Substanz. Es wird dabei schwarz von ausgeschiedener Kohle, durch die in der Glühhitze ein Theil des zurückbleibenden schwefelsauren Baryts zu Schwefelbarium reducirt wird. Beim Erhitzen des Salzes in einer Glasröhre sublimirt etwas Schwefel.

Carbylschwefelsaures Kali. $S_4C_4H_{10}O_{13} + 2\,KO$. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt leicht, ohne Krystallwasser und verhält sich in der Hitze wie der carbylschwefelsaure Baryt.

Carbylschwefelsaures Natron. $S_4C_4H_{10}O_{13} + 2\,NaO + H_2O$. Die auf analoge Weise wie das Kalisalz erhaltene Verbindung krystallisirt in sehr schönen Krystallen, welche die Bestandtheile von 1 At. Wasser mehr enthalten, als die beiden vorhergehenden Salze.

S.

Carbylsulphat. Formel: $SO_3 + CH_2$.

Zusammensetzung: (Magnus.)

1 At.	Schwefelsäure . . .	501,16 . .	84,93
1 »	Kohlenstoff	76,44 . .	12,95
2 »	Wasserstoff	12,47 . .	2,11
		590,07 . .	100,00

Magnus erhielt diese Verbindung, indem er wasserfreie Schwefelsäure von absolutem Alkohol absorbiren liefs. Mit Carbyl bezeichnet er die darin enthaltene Kohlenwasserstoffverbindung CH_2. (*Poggend. Ann. B.* 47. *S.* 509) Regnault erzeugte denselben Körper, indem er ölbildendes Gas mit wasserfreier Schwefelsäure zusammenbrachte. Ohne denselben für sich zu analysiren hielt ihn Regnault, aus seiner Zersetzung schliefsend, für eine Verbindung von ölbildendem Gas mit 2 At. Schwefelsäure ($2\,SO_3 + C_4H_8$). (S. *Ann. d. Pharm. B.* 25. *S.* 32.)

Darstellung. Eine mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre wird offen in ein Glasgefäfs gestellt, welches feste, wasserfreie Schwefelsäure enthält. Das Gefäfs wird mit einem Glasstöpsel verschlossen. Wenn in der Glasröhre nach einiger Zeit keine Krystalle entstanden sind, so bringt man sie in ein neues, wasserfreie Schwefelsäure enthaltendes Gefäfs und wiederholt dies, bis Krystalle in dem Alkohol entstehen und sich nicht weiter vermehren. Es findet hierbei keine Entwickelung von schwefliger Säure statt. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit bringt man die stark rauchenden Krystalle auf einer erwärmten Thonplatte rasch unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, bis sie trocken sind. Regnault leitete über wasserfreie Schwefelsäure, die er in einer U förmigen Röhre verdichtet hatte, ölbildendes Gas, welches vorher zur Entfernung von Wasser und Kohlensäure durch Kalilösung und Schwefelsäure passirte. Unter grofser Temperaturerhöhung bildet sich in der Glasröhre ein krystallinisch-strahliger Ueberzug, der noch überschüssige Schwefelsäure enthält, welche durch vorsichtiges Schmelzen der Verbindung entfernt wird.

Eigenschaften. Das Carbylsulphat schmilzt, vorsichtig erwärmt, bei ungefähr 80° ohne zersetzt zu werden und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Mit Wasser, Alkohol und Aether

Digitized by Google

verbindet es sich unter Erwärmung, ohne dass es aus diesen Auflösungen wieder erhalten werden kann. Die wässrige Auflösung des Carbylsulphats ist eine stark saure Flüssigkeit, welche mit Baryt gesättigt ein lösliches Salz bildet. Wird dessen Auflösung bei gelinder Wärme verdampft, so liefert sie ein Salz, welches eine eigenthümliche Säure, die Carbylschwefelsäure (s. d.) enthält. Beim starken Erhitzen, namentlich beim Kochen der Auflösung wird diese Säure theilweise oder gänzlich zersetzt und man erhält schwefelsauren und ätherunterschwefelsauren Baryt. *S.*

Carbon s. Kohlenstoff.

Cardamomöl (*Oleum Cardamomi*). Aetherisches Oel der verschiedenen Arten von Cardamomen, namentlich der Samen von Alpinia Cardamomum (Roscoe), Amomum repens L. Dieses Oel ist blass, gewürzhaft, kamphorartig, angenehm nach Cardamomen riechend und von gewürzhaft brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,945. Es ist löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in Essigsäure und in kaustischem Kali. Mit Jod detonnirt es nicht; mit concentrirter Salpetersäure entzündet es sich. Das Cardamomöl beträgt 4,9 Proc. der Samenkerne von Amomum repens. *S.*

Carduibenedictenbitter, Centaurin. Durch Behandeln des alkoholischen Extracts des trockenen Carduibenedictenkrauts mit Aether, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen mit Bleizucker und Bleiessig, Verdampfen des durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Filtrats, Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und nochmalige Behandlung der zur Syrupsconsistenz verdampften Auflösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere den bittern Stoff, die untere Zucker enthält. Beim Verdampfen der ätherischen Auflösung bleibt eine gelbbraune, anhaltend bitterschmeckende Masse, welche schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser ist; die wässrige Auflösung des reinen Bitters wird nicht durch Bleizuker, aber durch Bleiessig gefällt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Producte (Morin). *Wl.*

Carfunkel, ein in früherer Zeit gebräuchlicher Name eines Minerals, jedoch von unbestimmter Bedeutung, meistens wohl den edlen Granat bezeichnend. *R.*

Caries s. Knochenkrankheiten.

Carmin. Rother Farbstoff der Cochenille, Coccus Cacti und anderer Arten von Blattläusen, wie C. Ilicis, — polonicus, — Ficus, — Laccae.

Zusammensetzung (?) (Pelletier):

			In 100 Theilen.
16 At.	Kohlenstoff	1222,96	49,33
1 »	Stickstoff	88,52	3,56
26 »	Wasserstoff	162,23	6,66
10 »	Sauerstoff	1000,00	40,45
		2473,71	100,00

Das Carmin wird erhalten, wenn die Cochenille mehrmals mit Aether im papinianischen Apparat gekocht wird und dann, wenn dieser sich nicht mehr färbt, mit Alkohol von 82 Procent. Wenn beide Aus-

züge vermischt der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, so scheidet sich das Carmin in Verbindung mit Fett und einer eigenthümlichen, Coccin genannten, Substanz in rothen Körnchen ab. Man behandelt dieselben mit sehr starkem Alkohol, welcher das Fett und das Carmin löst, und versetzt dann die Auflösung mit anderthalbmal so viel Aether, als sie beträgt, worauf nach einiger Zeit das Carmin herausfällt.

Eigenschaften des Carmins: Es bildet purpurrothe, sehr glänzende, an der Luft unveränderliche Körnchen, die bei 50° schmelzen; es ist sehr löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in gewöhnlichem Aether; es wird weder von Gerbstoff, Eiweifs und Gallerte, noch von Säuren gefällt. Verdünnte Säuren verändern seine Farbe in hellroth, gelbroth und gelb; ätzende Alkalien machen dasselbe dunkler, carminroth, violett. Durch Kalkwasser wird es violett niedergeschlagen; Thonerde fällt alles Carmin aus der wässrigen Auflösung mit schön rother Farbe, die beim Erwärmen carmoisin, dann violett wird. Diese Thonerdeverbindung wird merkwürdigerweise roth erhalten, wenn die Auflösung etwas freies Alkali enthielt, während ein Tropfen Säure, oder die Gegenwart eines Thonerdesalzes, die Entstehung der violetten Farbe begünstigen. Zinnoxydul verhält sich wie eine Base, Zinnoxyd wie eine Säure.

Die neutralen Salze der Alkalien verändern die Farbe der Auflösung des Carmins ins Violette; saure Salze, die Salze der alkalischen Erden und die Thonerdesalze in Scharlachroth und Carmoisinroth. Diese sämmtlichen Salze erzeugen dabei keinen Niederschlag, mit Ausnahme des Gypses. Eisensalze verursachen eine braune Färbung, Bleisalze eine violette, Bleizucker einen Niederschlag; Kupfersalze färben das Carmin violett, salpetersaures Quecksilberoxyd bildet einen scharlachrothen Niederschlag. Von Chlor, Jod und concentrirten Säuren wird das Carmin zersetzt, ebenso von ätzenden Alkalien, indem bei Gegenwart der Luft eine starke Sauerstoffaufnahme stattfindet.

Der Carmin des Handels ist das beschriebene Carmin in unreinem Zustande. Er verhält sich gegen Agentien auf gleiche Weise, worauf bei seiner Anwendung in der Malerei und Färberei Rücksicht zu nehmen ist. Eine der gewöhnlichsten Methoden, den Carmin darzustellen, ist folgende: die gemahlene Cochenille wird 6 Minuten lang mit Regenwasser in einem Zinngefäfse gekocht, dann $^1/_{16}$ ihres Gewichts Alaun zugesetzt, noch einige Minuten gekocht, worauf die Flüssigkeit durch feine Siebe in Porcellangefäfse gegossen wird. Der nach einigen Tagen entstandene Niederschlag ist die beste Sorte. Die abgegossenen Flüssigkeiten liefern bei weiterer Ruhe noch eine geringere Sorte. Ein Pfund Cochenille giebt ungefähr 5 — 6 Quentchen der feinsten und 2 — 3 Quentchen der zweiten Sorte.

Der Carmin wird häufig mit Bleiweifs, Zinnober, Stärke verfälscht. Erstere lassen sich durch Schlämmen, letztere durch das Mikroskop leicht entdecken. Solche Beimischungen erhält er jedoch auch, wenn man ihm die Eigenschaft ertheilen will, besser zu decken. Mit Carmin gefärbte Zeuge sind unächt gegen Sonne, Seife und Chlorkalk. *S.*

Carminlack (Florentiner-, Wiener-, Pariser-Lack). Verbindung der Thonerde mit dem Carmin, welche erhalten wird, wenn man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit der Abkochung der Cochenille vermischt. *S.*

Carminoïd der Alkanna (*Carminoïd d'Orcanette*) nannte Béral den mit Aether ausgezogenen rothen Farbstoff der Alkannawurzel, welcher von Alkalien in Violett verändert wird und zum Färben von Zuckertäfelchen besonders geeignet ist. *S.*

Carneol, eine Chalcedon-Abänderung, die sich besonders im Orient derb und in Geschieben von röthlicher Farbe findet, und zu Schmucksteinen verarbeitet wird. Nach Gaultier de Claubry wäre das Färbende nicht Eisenoxyd, sondern eine organische Substanz. *R.*

Carotin. Farbstoff der gelben Rübe (*Daucus carota*). Dargestellt von Wackenroder.

Das Carotin wird am zweckmäfsigsten aus dem frischen, geronnenen Eiweifs dargestellt, welches man durch Erhitzen des ausgepressten Saftes der Rüben erhält. Man behandelt dasselbe mit Aether, welcher sich schön goldgelb färbt und beim Verdunsten ein ebenso gefärbtes Fett hinterlässt. Man behandelt dieses Fett in der Kälte mit Aetzammoniak, welches den gröfsten Theil desselben verseift und auflöst. Der Rückstand ist Carotin, mit anhängendem Fett; er wird in Aether gelöst, und die Lösung mit absolutem Alkohol vermischt, damit sie langsamer verdampft. Bei dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Carotin in kleinen, rubinrothen Krystallen aus, welche im gelb gefärbten Fette zerstreut liegen. Das Fett wird durch nochmaliges Behandeln mit Ammoniak oder durch Löschpapier entfernt, wovon es eingesaugt wird.

Das Carotin bildet kleine, rubinrothe Schuppen, welche unter dem Mikroskop als geschobene vierseitige Tafeln erscheinen; es ist geruchlos und geschmacklos, neutral. Es ist nicht flüchtig und verbrennt vollständig, ohne vorher zu schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser; in absolutem Alkohol und in Aether ist es nur unter Beihülfe von ätherischen oder fetten Oelen und Fetten löslich. Von diesen letzteren wird es sehr leicht aufgelöst. Das Carotin ist, für sich der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt, ziemlich beständig. In Verbindung mit Fetten wird dagegen seine Farbe zerstört, sobald dieselben ranzig werden, weshalb auch nur der frische Saft der Rüben zu seiner Darstellung benutzt werden kann. Von Alkalien und Essigsäure wird das Carotin nicht aufgelöst. *S.*

Carragheen, *Lichen Carragheen*, irländisches Perlmoos, eine getrocknete Alge, Chondrus crispus, die an den Küsten des atlantischen Oceans vorkommt, und von den Wellen ans Ufer gespült wird. Sie dient den ärmeren Küstenbewohnern Irlands und Englands als Nahrungsmittel, und kommt seit einigen Jahren im Handel vor, weil sie auch als Arzeneimittel angewendet wird. Sie ist sehr ästig, von gelblichweifser Farbe und hornartiger Beschaffenheit. In Wasser schwillt sie auf, löst sich beim Kochen fast ganz darin, und die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer farblosen, fast geschmacklosen Gallerte.

Nach Herberger's Analyse besteht das Carragheen aus:

In Wasser löslicher gallertartiger Substanz			.	79,1
Schleim	»	»	.	9,5
Harz	»	»	.	0,7
Chlornatrium	»	»	.	1,3
Chlormagnesium	»	»	.	0,7
Unlöslichem Skelett	»	»	.	8,7

Die gallertartige Substanz erhielt er durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Behandeln des Auszuges mit thierischer Kohle, Verdunsten und Fällen des concentrirten Auszuges mit Alkohol. Sie scheidet sich dann in farblosen durchscheinenden Flocken aus, die beim Trocknen bräunlich werden. Sie ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich in kaltem Wasser zum Theil, in kochendem vollständig auf, und die Lösung bildet nach dem Erkalten eine consistente Gallerte. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösung wird durch Bleiessig gefällt; durch Gerbsäure und Jod wird sie nicht verändert. Der Carragheen-Schleim in der Bleioxydverbindung besitzt nach Mulder (*Ann. d. Chem. u. Ph.* 28. *p.* 284.) die Zusammensetzung der Pectinsäure. Herberger giebt von der gallertartigen Substanz an, dass sie beim Erhitzen mit Kali Ammoniak entwickele, was ausweist, dass er sie nicht rein erhalten hatte. — Wird die mit kaltem Wasser behandelte Alge mit Wasser gekocht, so löst sich noch mehr von der gelatinösen Substanz darin auf, und zugleich sondern sich gelatinöse Klumpen aus, die das ausmachen, was Herberger Schleim nennt. Dieser Schleim ist schmutzig weifs, ohne Geruch und Geschmack, wird beim Troknen braun, und giebt beim Erhitzen Ammoniak. In Wasser quillt er auf, ohne sich aufzulösen; auch von Alkohol und Aether wird er nicht aufgelöst. Das Skelett der Alge hinterläfst beim Verbrennen eine Asche, die schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk und phosphorsauren Kalk enthält. Sarphati will auch einen Jodgehalt gefunden haben. *Schn.*

Carthamin. Der rothe Farbstoff des aus den Blumenblättern von *Carthamus tinctorius* bestehenden Safflors.

Der Safflor enthält neben diesem rothen Farbstoff ein gelbes Extract, welches, mit letzterem vermischt, dessen Schönheit beeinträchtigt und deshalb entfernt werden muss. Dies geschieht, indem man den Safflor mit kaltem Wasser behandelt, in welchem das gelbe Extract löslich ist. Zur Verhinderung der gleichzeitigen Auflösung von rothem Farbstoff wird dem Wasser etwas Essigsäure zugesetzt, namentlich dann, wenn das Wasser kalkhaltig ist, da freies Alkali das Carthamin leicht auszieht. Nach Entfernung des gelben Extractes behandelt man den Safflor mit Wasser, worin etwas reines, kohlensaures Natron aufgelöst ist, und schlägt aus dem gelbgefärbten Auszuge das Carthamin durch eine Auflösung reiner, krystallisirter Citronensäure nieder. Mit Essigsäure oder Weinsäure fällt er weniger schön aus. Dufour giebt an, man soll beim Niederschlagen des Carthamins reine und gut ausgewaschene Baumwolle in die Flüssigkeit bringen, auf welcher sich dasselbe befestigt, worauf es wieder durch alkalisches Wasser ausgezogen und aufs neue niedergeschlagen werden soll. Durch diese weitere Procedur wird jedoch das Carthamin um nichts reiner, da sich der ganze Niederschlag, wie ihn die Säure hervorbringt, mit der Baumwolle verbindet. Der Safflor enthält ½ Procent Carthamin.

Das Carthamin bildet nach dem Trocknen ein dunkelrothes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; in Alkohol ist es nur in geringer Menge löslich, die rosenrothe Lösung wird beim Erhitzen gelb; in Aether ist es noch weniger löslich, in fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Von verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien wird das Carthamin mit gelber Farbe aufgelöst. Ueberschüssiges kaustiches Alkali zerstört seine Farbe allmählig. Das Carthamin röthet

das feuchte Lackmuspapier, vielleicht weil es einen Theil der Säure, mit der es niedergeschlagen wurde, chemisch gebunden enthält. Bei der trocknen Destillation liefert es Wasser, brenzliches Oel, $^1/_5$ Kohle und keine Gase.

Das Carthamin kommt mehr oder weniger rein im Handel als sogenanntes Tellerroth (*Rouge d'Assiette*) vor, weil es auf Tellern eingetrocknet wird, wobei es einen gelben Metallglanz und mit der Zeit eine grünliche Oberfläche erhält. Mit Talkpulver und Wasser angerieben, bildet es die gewöhnliche, rothe Schminke. *S.*

Carthaminsäure nannte Döbereiner den unter Carthamin beschriebenen rothen Farbstoff des Safflors, weil derselbe Lackmuspapier röthet und mit Natron genau gesättigt in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschiefst, die durch Säuren augenblicklich roth werden. *S.*

Carthäuserpulver (*Pulvis Carthusianorum*). Alter Name für das antimonoxydhaltige einfach Schwefelantimon (s. Antimonkermes Thl. I. S. 426).

Carvacrol. — Product der Behandlung des deutschen Kümmelöls (von Carum Carvi) mit Kalihydrat oder Phosphorsäure. — Von Schweizer entdeckt.

Formel: $C_{40}H_{56}O_3$.

Zusammensetzung (Schweizer):

			In 100 Theilen.
40 At.	Kohlenstoff	3057,4	82,49
56 »	Wasserstoff	349,4	9,42
3 »	Sauerstoff	300,0	8,09
1 »	Carvacrol	3706,8	100,00

Das Carvacrol bleibt bei der Darstellung des Carvens (s. diesen Artikel), wegen seines hohen Siedpunktes gröfstentheils mit der Phosphorsäure im Destillationsgefäfse zurück. Durch Destillation in einer Retorte, wobei die ersten und letzten Theile auf die Seite gethan werden, wird es in ganz reinem Zustande erhalten.

Es ist farblos, schwerflüssig wie Baumöl, schwerer als Wasser, in welchem es sich etwas löst. Es ist leicht löslich in Weingeist, Aether und in Kalilauge. Sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm, der Geschmack anhaltend, sehr stark beifsend. Es siedet bei 232°, wobei es in Dämpfen übergeht, welche sehr stark reizend auf die Athmungswerkzeuge wirken. Durch Salpetersäure und Kalihydrat wird es zersetzt; Kalium entwickelt daraus beim Erwärmen lebhaft Wasserstoffgas, indem eine braune, beim Erkalten harte Masse entsteht, aus der sich durch Zusatz von Wasser wieder Carvacrol, neben einer geringen Menge eines braunen Harzes abscheiden lässt. *Wl.*

Carven. — In dem deutschen Kümmelöl (von Carum Carvi) wahrscheinlich präexistirender Kohlenwasserstoff aus der Reihe C_5H_8. — Von Schweizer daraus abgeschieden.

Am leichtesten erhält man das Carven, wenn man Kümmelöl über Phosphorsäurehydrat in einem Kolben so lange destillirt, bis das Destil-

lat den Kümmelgeruch verloren hat. Das hierbei sich bildende schwerflüchtige Carvacrol fliefst immer wieder in die Phosphorsäure zurück. Um jede Spur von unzersetztem Kümmelöl und Carvacrol aus dem erhaltenen Carven zu entfernen, wird dasselbe so lange über Kalihydrat destillirt, bis letzteres bei einer neuen Destillation ungefärbt bleibt. Man kann auf diese Weise über $^1/_3$ des angewandten Kümmelöls an Carven erhalten.

Das Carven hat im reinen Zustande einen angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist farblos, leichtflüssig, leichter als Wasser. In letzterem ist es sehr schwer löslich, leicht löslich hingegen in Aether und Weingeist. Es siedet constant bei 173°. Es brennt mit hellleuchtender, rufsender Flamme und verharzt sich allmählig an der Luft. Das specif. Gew. im Dampfzustande wurde = 5,175 gefunden.

Von Schwefel- und Salpetersäure wird das Carven zersetzt; mit Salzsäure verbindet es sich zu einem dem künstlichen Camphor analogen Körper, dem chlorwasserstoffsauren Carven, welches, nach der Analyse, die Formel $C_{10}H_{16}$, Cl_2H_2 besitzt. — Trocknes Chlorgas wird von dem Carven unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung eines halbflüssigen, gelblich gefärbten Körpers, welchen Schweizer Chlorcarven nennt. Dieses letztere besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und süfslichen Geschmack, ist schwerer als Wasser, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und wird dadurch weifs und undurchsichtig; beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Carven lässt sich aus dem Kümmelöl auch durch Destillation des letzteren über Kalihydrat oder überhaupt über solche Körper, welche das sauerstoffhaltige Oel in eine Substanz von höherem Siedpunkt (Carvacrol) zersetzen, darstellen (s. ferner den Art Kümmelöl, deutsches). *Wl.*

Caryophyllin, *caryophylline*. — Bestandtheil der Gewürznelken, scheint jedoch nicht in allen in gleicher Menge enthalten zu seyn; die ostindischen Gewürznelken scheinen am reichsten daran zu seyn (Lodibert). Beim Stehen mit kaltem Alkohol bedecken sich die Gewürznelken mit feinen Krystallen, die beim Sieden sich lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Von Harz werden sie durch Behandlung mit Natron befreit (Bonastre).

Das Caryophyllin krystallisirt in zu Kugeln vereinigten, feinen Nadeln, welche farblos, geruch- und geschmacklos und rauh im Anfühlen sind; es schmilzt schwierig und wird zum Theil hierbei verändert (Dumas). Nach Bonastre ist es zum Theil in weifsen Krystallen sublimirbar. Es ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und Aether löslich. In Schwefelsäurehydrat löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Schwärzung ein; Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung fällt rothe Flocken. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophyllin in eine harzartige Substanz; es ist in wässrigen Alkalien in der Wärme etwas löslich.

Nach der von Dumas angestellten Analyse, welche durch Ettling bestätigt ist, enthält das Caryophyllin 79,5 — 79,10 Kohlenstoff, 10,5 — 10,46 Wasserstoff und 10, bis 10,44 Sauerstoff; Verhältnisse, welche sehr nahe der Formel $C_{20}H_{32}O_2$, welche identisch mit der des gewöhnlichen Camphors ist, entsprechen. *J. L.*

Digitized by Google

Cascarillöl. Man erhält es durch Destillation der Cascarill-Rinde mit Wasser, am vortheilhaftesten bei der Bereitung des officinellen Cascarill-Extracts. Es ist mehrentheils gelb, jedoch zuweilen auch blau oder grün. Specif. Gew. 0,938 bis 0,909. Es hat einen starken, eigenen aromatischen Geruch und scharfen Geschmack. Von den starken Säuren wird es zerstört, Alkalien wirken nicht darauf. Nach Völckel ist es ein Gemenge von wenigstens zweierlei Oelen, die sich durch Destillation mit Wasser nur unvollständig trennen lassen. Der Siedpunkt des rohen Oels ist 180°, der sich aber beständig erhöht. Bei der fractionirten Destillation mit Wasser geht zuerst ein farbloses, dünnes und lichtbrechendes Oel von 0,862 specif. Gew. und 173° Siedpunkt über, im Geruch deutlich verschieden vom rohen Oel. Es enthält nur 2,5 Proc. Sauerstoff und ist im ganz reinen Zustande wahrscheinlich ein sauerstofffreies Oel. Die später überdestillirten Portionen waren dickflüssiger, etwas gelblich. Die letzte Portion war dickflüssig wie ein fettes Oel. Sie bestand aus 82,021 Kohlenstoff, 10,267 Wasserstoff und 7,712 Sauerstoff (Völckel). *Wr.*

Cascarillrinde. Die Rinde von Croton Eluteria, einem strauchartigen Baume Jamaika's. Sie hat einen scharfen und bittern Geschmack, und, namentlich im gepulverten Zustande, aromatischen Geruch; auf glühende Kohlen gestreut, riecht sie moschusartig. Ihr kalt bereiteter wässriger Auszug ist braungelb und wird durch Eisensalze dunkler, aber nicht grün; durch Alkalien und Brechweinstein wird er nicht verändert.

Trommsdorff (*Journal III.* 2., *S.* 113.) fand darin: ätherisches Oel 1,6, Harz 15,1, bitteres Extract mit Gummi und etwas Chlorkalium 18,7, Holzfaser 65,6.

Das Harz besteht aus einem Gemenge von zweien, von denen das eine indifferent, das andere saurer Natur ist. Man trennt beide, indem man ihre Lösung in Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, welche das saure Harz niederschlägt, während das andere aufgelöst bleibt; oder auch, indem man aus dem gemengten Harz das indifferente durch Aether auszieht, welcher das andere ungelöst lässt. Das indifferente, welches den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil der Rinde auszumachen scheint, ist dunkelgelb, spröde, riecht aromatisch, schmeckt gewürzhaft und bitter, wird bei + 58° weich, schmilzt bei + 90°. Es wird von Alkohol und Aether, in der Wärme auch von Terpentinöl und fetten Oelen aufgelöst; seine Lösungen reagiren nicht sauer und werden durch Metallsalze nicht niedergeschlagen. Von Alkalien und Säuren, concentrirte Essigsäure ausgenommen, wird es nicht aufgelöst. — Das saure Harz ist braun, ohne Geruch und Geschmack, erweicht bei + 110°, schmilzt bei + 120°. Seine Lösung in Alkohol reagirt sauer. Es wird von Alkalien leicht aufgelöst und durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen. Es ist unlöslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Die extractartige Materie, die mit den Harzen durch Alkohol ausgezogen und nach dem Abdestilliren des letztern durch Wasser davon getrennt wird, ist honiggelb, von bitterm Geschmack, ohne den aromatischen Geschmack der Rinde. *Schn.*

Digitized by Google

Caseïn, Käsestoff. — Formel: $C_{48}N_{12}H_{72}O_{14}$ (+ S).

Zusammensetzung:

a) Thiercasein.

	Mulder.	Scherer.		
		aus Milch.		Zieger.
Kohlenstoff	54,96	54,825	54,721	54,507
Wasserstoff	7,15	7,153	7,239	6,913
Stickstoff	15,80	15,628	15,724	15,670
Sauerstoff, Schwefel	21,73 / 0,36	22,394	22,316	22,910
	100,00	100,000	100,000	100,000

b) Pflanzencasein.

	Scherer.	Jones.	Varrentrapp u. Will. schwefelsaures C.
Kohlenstoff	54,138	55,05	51,41
Wasserstoff	7,156	7,59	7,83
Stickstoff	15,672	15,89	14,48
Sauerstoff, Schwefel	23,034	21,47	26,28
	100,000	100,00	100,00

Das Casein findet sich in der Milch der Säugethiere (Thiercasein) in der Krystalllinse, ferner in den Samen der Leguminosen (Pflanzencasein). In den letzteren ist es zuerst von Braconnot aufgefunden und als Legumin beschrieben worden; er fand jedoch erst später bei seiner Arbeit über den Käse (*Ann. de chim. et de phys., T. XLIII. p.* 938), dass es mit dem Casein die gröfste Aehnlichkeit in seinem Verhalten zeige und als damit identisch zu erklären sey. Durch die Untersuchungen von J. L. über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs und die damit angestellten Analysen von Scherer, Jones, Varrentrapp und Will wurde die Identität des Pflanzencaseins mit dem in der Milch theils in aufgelöster Form enthaltenen, theils die Hülle der Milchkügelchen bildenden Thiercasein aufser Zweifel gestellt. Das Casein bildet, mit dem Albumin und Fibrin, die sich in ihrer Zusammensetzung davon nur durch einen Gehalt an Phosphor unterscheiden, die merkwürdige Trias der in der Ernährung und Blutbildung eine so wichtige Rolle spielenden, stickstoffhaltigen Nahrungsmittel.

Im völlig reinen, d. h. von unorganischen Stoffen freien Zustande kennt man das Casein noch nicht. Alle bis jetzt zu seiner Darstellung versuchten Methoden lieferten es mit einem je nach der Methode wechselnden Gehalt an Salzen, die nach der Verbrennung als phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zurückblieben und deren Menge 2 bis 10 Proc. betrug.

Nach dem von Braconnot angegebenen Verfahren erhält man ein Product, welches immer einen fremden Körper beigemengt enthält. Man erhitzt nach ihm frischen weifsen Käse einige Zeit bis zu 100°, wo er sich zu einer klebrigen, elastischen Masse zusammenzieht, die eine Verbindung von Casein mit Essigsäure und Milchsäure ist. Durch Auswaschen mit siedendem Wasser entfernt man das saure Serum und di-

Digitized by Google

gerirt nun den Rückstand mit $^1/_{200}$ des angewandten Käses, doppelt kohlensaurem Kali und hinreichend Wasser. Man erhält eine schleimige, fade schmeckende Auflösung, die nach dem Eintrocknen eine weifsgelbliche, halbdurchsichtige Masse zurücklässt (Braconnot's Caseum soluble). Man löst diese Masse in kochendem Wasser auf, fällt die von dem oben abgeschiedenen Rahm getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure, löst den gut gewaschenen Niederschlag in Wasser auf, dem man gerade so viel kohlensaures Kali zugesetzt hat, als zur Lösung erforderlich ist, und vermischt die noch warme schleimige Auflösung mit beinahe ihrem gleichen Volum Alkohol. Der Niederschlag, der erst nach 24 Stunden entstehen darf, wird auf Leinwand geworfen und die abtropfende, durchsichtige Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

Berzelius fällt abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure, befreit das niedergefallene schwefelsaure Casein zuerst durch Waschen mit Wasser von den Molken und digerirt es alsdann mit kohlensaurem Baryt oder Kalk und Wasser. Die Flüssigkeit, worin das Casein enthalten ist, jedoch theilweise an Baryt oder Kalk gebunden, wird abfiltrirt und gelinde verdampft. Oder man fällt abgerahmte Milch mit Alkohol und kocht den ausgepressten Niederschlag mit Alkohol und zuletzt wiederholt mit Aether aus, so lange dieser noch Fett aufnimmt. Man löst ihn in warmem Wasser auf, filtrirt und verdampft die blassgelbe, schleimige Flüssigkeit, wo das Casein als eine bernsteingelbe, in Wasser wieder lösliche Masse zurück bleibt. Das sich durch Erwärmung von Labmagen mit Milch bildende Coagulum ist milchsaures Casein, insofern sich durch die Wirkung des Labs auf den Milchzucker der Milch, Milchsäure bildet.

Mulder stellte das von ihm analysirte Casein durch Erwärmen von gut abgerahmter Milch auf 60 bis 65° und Zusatz von sehr wenig verdünnter Essigsäure dar. Der zwischen Leinwand ausgepresste, noch 20mal mit Wasser angerührte und wieder ausgedrückte Niederschlag wurde mit Alkohol kochend ausgezogen, bis sich dieser mit Wasser nicht mehr trübte, und das rückständige, essigsaure (?) Casein getrocknet. Es gab 3,83 Proc. aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche.

Das Casein, wie es aus seinen Auflösungen durch Eintrocknen erhalten wird, bildet eine farblose, durchsichtige, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die sich in kaltem und kochendem Wasser zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit auflöst. Die wässrige Auflösung des Caseins bedeckt sich beim Verdampfen an der Luft mit durchsichtigen Häuten, die sich nach ihrem Entfernen immer wieder erneuern und aus unverändertem Casein bestehen. Wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt ist, so bringen alle Mineralsäuren, mit Ausnahme der dreibasischen Phosphorsäure, darin einen weifsen unlöslichen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Casein mit der Säure ist; der durch Essigsäure entstandene Niederschlag ist in einem Ueberschuss der letztern wieder löslich, wird aber auf Zusatz einer Mineralsäure wieder gefällt. In verdünnten Casein-Auflösungen entsteht durch Säuren, selbst beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure kein Niederschlag; die Gerinnung tritt aber auf Zusatz von Kalkwasser augenblicklich ein. Das durch Salzsäure gefällte Casein löst sich in wenig Salzsäure wieder auf und wird beim Hinzufügen von noch mehr Säure wieder abgeschieden. Die Verbindungen des Caseins mit Säuren, wie man sie durch Fällung seiner Auflösungen mit letzteren erhält, lösen sich beim Erwärmen in wässrigem essig-

Digitized by Google

sauren Kali oder Natron auf. Mit Kali, Natron und Ammoniak geht das Casein leichtlösliche, an der Luft unveränderliche, gummiartige Verbindungen, mit den Erden und allen Metalloxyden, wie Bittererde und Zinnoxyd z. B., dagegen unlösliche Verbindungen ein; das Casein wird ferner aus seinen Auflösungen durch alle Salze, mit Ausnahme der Kali-, Natron- und Ammoniaksalze, gefällt, namentlich durch kohlensauren und schwefelsauren Kalk und Baryt, durch kohlensaures Blei- und Kupferoxyd (Braconnot).

Das Casein ist in Alkohol etwas löslich, in der Siedhitze mehr als in der Kälte. Scherer hat nachgewiesen, dass diese Löslichkeit des sogenannten coagulirten Caseins auf der Gegenwart eines Alkalis beruht. Versetzt man Milch, also eine Auflösung des Caseins mit Alkohol, so gerinnt dieselbe; kocht man das gebildete Coagulum mit Alkohol, so löst sich ein grofser Theil davon auf und scheidet sich beim Erkalten wieder theilweise in Flocken aus. Diese Flocken lösen sich mit Leichtigkeit wieder beim Kochen oder bei Zusatz von Wasser auf, und die Auflösung liefert nach dem Eintrocknen und Glühen eine stark alkalische Asche. Essigsäure bewirkt in der alkoholischen Auflösung des Caseins Ausscheidung von Flocken, die sich in einem Ueberschuss der Säure wieder auflösen. Der in Weingeist unlösliche Antheil des aus der Milch durch Alkohol abgeschiedenen Coagulums liefert beim Glühen eine neutrale Asche. Scherer fand in dem beim Sauerwerden der Milch gebildeten Coagulum, nach dem Auskochen mit Aether und Alkohol 2 Proc. Asche, während das aus der alkoholischen Auflösung erhaltene Casein 7,9 Proc., das von den spirituösen Abkochungen rückständige Coagulum aber 10 Proc. Asche zurückliefs. Mulder fand, wie schon oben erwähnt, in dem durch Essigsäure gefällten Casein 3,80 Proc. Es lässt sich hieraus schliefsen, dass im ersten Falle durch die sich bildende Milchsäure, im zweiten durch die zugesetzte Essigsäure, ein Theil des mit dem Casein innig verbundenen, phosphorsauren Kalks zerlegt und davon abgeschieden wird.

In der concentrirten, wässrigen Auflösung zersetzt sich das Casein, indem sich ammoniakalische Producte (s. auch Aposepedin *Bd. I. S.* 450) erzeugen. Die Verbindungen des Caseins mit Säuren zersetzen sich weniger leicht; beim Stehen von schwefelsaurem Casein unter Wasser erzeugt sich, ohne Entwicklung eines unangenehmen Geruchs, neben Aposepedin noch schwefelsaures Ammoniak (Braconnot). In englischer Schwefelsäure schwillt das Casein auf, wird durchsichtig und gallertartig; mit viel Wasser zusammengebracht entsteht eine harte, unlösliche Verbindung von Casein mit Schwefelsäure, die 8,4 Proc. Schwefelsäure enthält. Salpetersäure erzeugt mit dem Casein Xanthoproteinsäure, concentrirte Salzsäure färbt sich damit, gerade wie mit Albumin und Fibrin, schön indigblau, unter Bildung von Salmiak und einer braunen, den Character einer Säure besitzenden Materie (Mulder, *Bullet. de Neerl.* 1839. *S.* 9).

Die wässrige Auflösung des Caseins wird beim Erhitzen mit Zucker dünnflüssiger, bei Zusatz von mehr Zucker scheidet sich das Casein in Krümchen oder Häuten wieder ab, die aber in Wasser völlig löslich sind. Durch Gallustinctur werden die wässrigen Caseinauflösungen, ähnlich wie Leim, gefällt (Braconnot).

Das Pflanzencasein erhält man aus den Hülsenfrüchten, aus Bohnen, Linsen und Erbsen auf folgende Weise: Man übergiefst sie mit war-

mem Wasser und lässt sie einige Stunden aufquellen und weich werden, bis sie in einem Porzellanmörser zu einem Brei zerreibbar geworden sind. Die erhaltene weiche Masse verdünnt man mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser und wirft das Ganze auf ein feines Sieb, wo eine Auflösung von Pflanzencasein, gemengt mit Amylon, durchläuft. Die trübe Flüssigkeit lässt man ein bis zwei Stunden stehen, wo sich alle Stärke abgesetzt hat. Das Pflanzencasein ist in der Flüssigkeit aufgelöst, die man von der abgelagerten Stärke abgegossen hat; sie ist, wie bemerkt, unklar wie Milch, gelblichweifs; diese Trübung rührt zum Theil von einer eingemengten fett- oder wachsartigen Substanz, zum Theil von einer unaufhörlich fortschreitenden Abscheidung von Pflanzencasein her; die Flüssigkeit wird klarer durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak.

Die feinpulverisirten, mit kaltem Wasser ausgezogenen Hülsenfrüchte sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, bei mehrstündiger Berührung mit Wasser nehmen sie hingegen eine schwach saure Reaction an; von der sich hierbei bildenden Säure rührt die Trübung und anfangende Scheidung des Pflanzencaseins in der Auflösung her, die man aus den aufgequellten Hülsenfrüchten erhalten hat. Diese setzt beim Erhitzen bis zum Sieden kein Coagulum ab, beim Abdampfen in der Wärme bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich ebenso oft erneuert, als man sie hinweg nimmt, ganz wie die Milch. Sie wird durch Säuren ohne Ausnahme zum Gerinnen gebracht. Durch Zusatz von Essigsäure wird sie augenblicklich zu einem Brei von feinen Flocken verdickt, die sich in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht lösen; durch Weinsäure, Oxalsäure wird in der Flüssigkeit ebenfalls ein Gerinnsel hervorgebracht, das bei einem Ueberschuss wieder verschwindet. Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken in diesen sauren Auflösungen einen neuen Niederschlag. Das Casein in der Milch verhält sich dem Pflanzencasein vollkommen gleich; die Milch gerinnt durch Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure; die letzteren Säuren lösen bei einem Ueberschuss den entstandenen Niederschlag wieder auf und in diesen Auflösungen wird durch Salzsäure und Schwefelsäure eine neue Fällung hervorgebracht. Die Niederschläge, welche durch Säuren in der Lösung des Pflanzencaseins entstanden sind, reagiren sauer; es sind Verbindungen des Pflanzencaseins mit diesen Säuren, in ihrem Verhalten völlig gleich mit den entsprechenden Verbindungen des Caseins der Milch. Durch Alkohol tritt wie bei der Milch ebenfalls Gerinnen ein. Ueberlässt man die Auflösung des Pflanzencaseins in dem Zustande, wie sie aus Bohnen, Erbsen und Linsen erhalten wird, sich selbst, so gerinnt sie nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 15 — 20°; es entsteht ein gallertartiger, dem Käse ähnlicher Niederschlag, über welchem eine klare, grüngelb gefärbte Flüssigkeit schwimmt, die eine entschieden saure Reaction besitzt. Man bemerkt hierbei eine schwache Gasentwicklung. Die Säure, die sich hierbei bildet, ist Milchsäure, und das Coagulum ist milchsaures Pflanzencasein; es besitzt eine saure Reaction, die durch das längste Waschen mit Wasser oder Alkohol nicht hinweggenommen werden kann.

Das milchsaure Pflanzencasein löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien; es giebt an Alkohol und Aether ein grün gefärbtes Fett ab. Wenn es in einer alkalischen Lösung mit einem Ueberschuss an Kali eine Zeit lang im Sieden erhalten und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und es entsteht ein

Digitized by Google

Niederschlag. In seinem Verhalten zu Erd- und Metallsalzen ist das Pflanzencasein völlig gleich dem Casein der Milch. Eine Auflösung von reinem Thiercasein in Wasser fällt z. B. schwefelsaure Bittererde, essigsauren Kalk oder andere Kalksalze nicht in der Kälte, bei der geringsten Erhitzung aber entsteht augenblicklich Gerinnung; die nämlichen Eigenschaften zeigt das Pflanzencasein. Die Auflösung des Pflanzencaseins hinterlässt nach dem Eintrocknen und Glühen eine völlig weifse, alkalisch reagirende Asche, welche eine reichliche Menge Kali enthält, einen Theil davon an Phosphorsäure gebunden. Die in Wasser unlöslichen Salze des Pflanzencaseins sind phosphorsaure Bittererde und Kalk, so wie phosphorsaures Eisenoxyd, die nämlichen also wie in der Thiermilch.

Aus schwefelsaurem Pflanzencasein lässt sich durch Digestion mit kohlensaurem Kalk oder Baryt kein im Wasser für sich lösliches Casein darstellen, weil das Pflanzencasein in einem, wie es scheint, höheren Grade noch, als das Thiercasein, die Fähigkeit besitzt, sich mit Baryt und Kalk zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen.

Seiner Zusammensetzung nach lässt sich das Casein als Protein plus Schwefel betrachten. In welcher Form der Schwefel darin enthalten ist, lässt sich nicht entscheiden, jedoch ist es gewiss, dass er nicht als Schwefelsäure vorhanden ist, da die Flüssigkeit, die man bei Behandlung von Casein mit Kalilauge erhält, auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach den Bestimmungen von Mulder enthält das Casein aus der Thiermilch 0,36 Proc. Schwefel, der in der Krystalllinse vorkommende, dem Casein sich ganz analog verhaltende Körper, nach demselben Chemiker nur 0,252 Proc. Schwefel. Das beim Sauerwerden der Milch von dem Coagulum sich scheidende Serum giebt beim Kochen einen in Flocken gerinnenden Körper, bei dessen Analyse Scherer dieselbe Zusammensetzung wie für das Casein fand. Sie ist oben unter dem Namen Zieger angeführt. Mulder fand eine davon etwas abweichende Zusammensetzung. *Wl.*

Cassava, Moussache, *Cassave, pain de Cassave, conaque,* nennt man das Stärkemehl aus Maniokwurzel, welches durch den Handel nach Europa gebracht und in Indien und dem tropischen Amerika fabricirt wird.

Die Maniokpflanze, Jatropha Manihot L., in Westindien und den Antillen heimisch, gehört zu den Euphorbiaceen, mit welchen sie in dem Verhalten ihrer Bestandtheile gegen den thierischen Organismus übereinstimmt.

Um die Cassava aus der Wurzel der Pflanze abzuscheiden, denn des Krautes bedient man sich nicht, verwandelt man dieselbe wie die Runkelrüben in einen zarten Brei durch Zerreiben, welchen man in Säcken dem Druck einer kräftigen Presse unterwirft. Die vorwaltenden Bestandtheile der Wurzel aufser der Holzfaser sind nur Stärkemehl und eine höchst giftige Substanz flüchtiger Natur in dem Saft, welcher beim Pressen abläuft. Das Gift concentrirt sich bei der Destillation desselben aus einem halben Centner auf die zuerst übergehenden 2 oder 3 Unzen. Ein zum Tode verurtheilter Sclave z. B., welchem man 35 Tropfen davon beigebracht hatte, verschied nach 6 Minuten, wie Dr. Firmin berichtet, unter heftigen Convulsionen. Es ist klar, dass bei der Flüchtigkeit des Giftes die Bestandtheile der Pflanze, oder der Saft vollkommen unschädlich werden müssen. Hierauf beruht nun die Reinigung

Digitized by Google

des Stärkemehls der Wurzel, welches zum Theil, das feinere nämlich in dem abgepressten Safte, zum Theil, das weniger feine, in der rückständigen Pulpe enthalten ist.

Die aus den Säcken genommenen Presskuchen werden anfangs auf einer erwärmten Eisenplatte getrocknet, wo sie zu einer nach dem Erkalten festen, zerreiblichen Masse zusammenbacken, welche zerbröckelt an der Sonne ausgebreitet, vollständig trocknet. In diesem Zustande kann man sich derselben, ohne die mindeste Gefahr, als Nahrungsmittel bedienen, wie es die Neger zu thun pflegen und die Reisenden auf dem Amazonenflusse, welche sich damit reichlich vor der Abfahrt verproviantiren. Die Zubereitung ist ganz wie bei dem Reis.

Die Cassava, wie sie sich bei uns im Handel findet, ist beinahe reine Stärke mit etwas Holzfaser und anderen Beimengungen in geringer Menge, welche dadurch abgeschieden werden, dass man sie in heifsem Wasser zergehen lässt, durch Leinwand seiht und unter fortwährendem Umrühren zur Trockne eindampft. Man erhält eine körnige Masse, Tapioka genannt und als leicht ernährendes Mittel in der Medicin benutzt, aber seiner Natur nach nicht wesentlich von Sago aus Kartoffelstärke verschieden, womit sie zuweilen verfälscht wird.

Aus dem gepressten Safte setzt sich nach längerer Zeit der Ruhe eine sehr feinkörnige Stärke ab, welche man durch Decantation von dem Safte trennt, wiederholt auswäscht und trocknet. Sie knirscht zwischen den Fingern, wie gewöhnliche Stärke; man bedient sich ihrer unter dem Namen Cipipa als Puder und Mehl zu feinen Backwerken. *K.*

Cassia cinnamomea, Zimmetcassia. Die innere Rinde der Aeste von Cinnamomum Cassia, einem Baume Ostindiens und China's, die in aufgerollten und in Bündel zusammengebundenen Röhren in den Handel kommt. Sie ist zimmetbraun, von angenehmem süfslich aromatischem, hintennach etwas brennendem Geschmack, und hat, namentlich im gepulverten Zustande, einen angenehmen gewürzhaften Geruch. Mit dem echten ceylonschen Zimmet (Cinnamom. ceylonense) hat sie im Geruch und Geschmack viel Aehnlichkeit, riecht und schmeckt aber weniger angenehm und unterscheidet sich aufserdem durch ihre dunklere Farbe und durch ihre gröfsere Dicke.

Nach Bucholz d. ält. enthält die Zimmetcassia: ätherisches Oel 0,8; geschmackloses, gelbbraunes, weiches Harz 4,0; gummihaltiges Extract 14,6; Holzfaser mit einem Pflanzenschleim 64,3; Wasser (und Verlust) 16,3.

Vauquelin fand in einer andern Zimmetart 8 Proc. Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze grün färbt. *Schn.*

Cassia caryophyllata, Nelkencassia, ist die Rinde von einer brasilianischen Pflanze, Dicypellium caryophyllatum. Cassia lignea s. Xylocassia, eine Rinde ebenfalls in gerollten, rothbraunen Stücken von schwachem Zimmetgeruch und Geschmack, die mit Wasser ein schleimiges Decoct bildet, stammt wahrscheinlich von Cinnamomum ceylanicum var. Cassia Nees., einer ostindischen Pflanze, ab. *Schn.*

Cassia Fistula, Röhrencassia. Die reife Frucht von Bactyrilobium Fistula, einem Baume, der im Innern Afrika's einheimisch ist, und zum Behufe der Gewinnung seiner Frucht in Aegypten, Ostindien etc. angebaut wird. Sie bildet 1½ — 2 Fufs lange, zolldicke, meistens gebogene Hülsen mit glatter brauner Epidermis. Unter der

Digitized by Google

Epidermis befindet sich eine feste holzige Schaale, und im Innern ist die Hülse durch Querwände in Fächer getheilt, die ein braunes, weiches süfsschmeckendes Mark (pulpa Cassiae) enthalten, das den Samen einschliefst. Im Handel zieht man die levantische Röhrencassia der westindischen vor.

Nach Vauquelin besteht die Röhrencassia aus: Zucker 14,85, Gummi 1,56, Pectinsäure 0,13, kleberartige Materie 0,79, Extractivstoff 0,51, Schaalen 35,15, Scheidewände 7,03, Samen 13,28, Parenchym 2,35, Wasser 21,35. Aufserdem fand er schwefelsaures Kali, schwefelsaure Kalkerde, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, freie Weinsäure und Essigsäure.

Henry d. ä. hat das aus der pulpa Cassiae bereitete Extract untersucht. Aus dem Mark von einer westindischen Varietät bereitet, besteht es nach ihm aus: Zucker 69,25, Gummi 2,6, Gerbsäure 3,9, Wasser 24,25; aus dem Mark einer afrikanischen Röhrencassia erhalten, enthielt es: Zucker 61,0, Gummi 6,75, Gerbsäure 13,25, Wasser 19,0. Aufserdem fand er einen gelben Farbstoff und eine pflanzenleimartige Materie in geringer Menge. *Schn.*

Cassia-Oel, gemeines Zimmetöl, Oel der Cassiablüthen.

Formel: $C_{20}H_{22}O_2$

Zusammensetzung (Mulder):

20 At.	Kohlenstoff	1681,6	81,92
22 »	Wasserstoff	137,3	7,36
2 »	Sauerstoff	200,	10,72
		2018,9	100,00

Zuerst von Blanchet und Sell, Dumas und Peligot näher untersucht; ihre Angaben wurden darauf durch eine sehr vollständige Arbeit von Mulder berichtigt.

Es wird erhalten durch Destillation der Rinde von Laurus seu Persea Cassia, der Cassia-Rinde und Blüthen. Da es sehr schwer überdestillirt, so wendet man zweckmäfsig einen sehr niedrigen Destillirapparat und Salz im Wasser an. Bei Ausschluss der Luft destillirt es farblos über, sonst gelblich, an der Luft aber wird es unter Absorption von Sauerstoff bald rothbraun. Es besitzt einen angenehmen, süfslichen, brennend scharf aromatischen Geschmack, einen dem Zimmet ähnlichen Geruch, gesteht unter 0° und schmilzt dann erst wieder bei + 5°. In Wasser löst es sich nur in geringer Menge; diese Lösung mit Jod oder Jodkalium versetzt, giebt glänzend rothbraune Krystalle. In Alkohol dagegen ist es sehr leicht löslich; es besitzt eine stark lichtbrechende und farbenzerstreuende Kraft und hat ein specif. Gew. von 1,03 — 1,09. Alle diese Eigenschaften besitzt auch das Ceylanische Zimmetöl (aus der Rinde von *Laurus* seu *Persea Cinnamomum* erhalten) und dieses unterscheidet sich in Bezug auf seine chemischen wie physikalischen Eigenschaften nur durch einen etwas feinern, lieblichern Geschmack und Geruch. Diese Oele sind daher chemisch für identisch zu halten.

Bei Einwirkung der Luft auf das Cassien- und Zimmet-Oel werden sie allmählig vollständig verändert; es bildet sich Zimmetsäure, zwei Harze und ein Oel, welches dem äufsern Ansehn nach dem ursprünglichen Oele gleicht, aber weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als dieses enthält. Wird das an der Luft ganz rothbraun gewordene Oel mit Salzwasser destillirt so geht mit dem Wasser ein Oel über, dessen Zu-

Digitized by Google

sammensetzung durch die Formel $C_{18}H_{16}O_2$ ausgedrückt wird. Mulder fand 81,93 Kohlenstoff, 7,23 Wasserstoff, 10,84 Sauerstoff; die Rechnung giebt: 81,92 Kohlenstoff, 7,36 Wasserstoff und 10,72 Sauerstoff.

Seine äufseren Eigenschaften sind denen von frisch destillirtem Cassienöle ganz gleich.

In der Retorte befindet sich aufser Kochsalz eine harzartige Materie. Durch kaltes Wasser wird das Kochsalz, durch Behandeln mit sehr viel heifsem Wasser die Zimmetsäure entfernt, und es bleibt dann ein Harz zurück, das durch siedenden Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, welches Mulder Betaharz nennt; im Alkohol gelöst bleibt ein rothbraunes Harz, Alphaharz genannt. Durch Abdampfen und mehrfaches Auflösen in Alkohol wird es gereinigt.

Alphaharz. Es ist sehr brüchig, fast ganz durchsichtig, unlöslich im Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt bei 60°. Von conc. Schwefelsäure wird es bei 25° mit rothbrauner Farbe gelöst und durch Wasser daraus unverändert gefällt. Salzsäure löst es nicht, Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Kochende Kalilauge bewirkt seine Lösung nur sehr langsam; durch Essigsäure wird es daraus in gelben Flocken gefällt. Ammoniak löst es nicht; in Terpentin- und Olivenöl ist es löslich.

Seine Zusammensetzung wird nach Mulder ausgedrückt durch die Formel $C_{15}H_{15}O_2$. Gefunden 79,52 — 79,22 Kohlenstoff, 6,40 — 6,61 Wasserstoff und 14,08 — 14,17 Sauerstoff. Berechnet giebt die Formel: 79,62 Kohlenstoff, 6,50 Wasserstoff und 13,88 Sauerstoff.

Betaharz, aus der heifsen alkoholischen Lösung gefällt, ist zimmetfarben, leichter als Wasser, schmilzt bei 145° ohne sich zu zersetzen zu einem rothbraunen Harze. Unlöslich ist es in Wasser, nur sehr wenig wird es von kaltem Alkohol, leicht aber von heifsem und von Aether gelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, Wasser schlägt es unverändert daraus nieder. In der Wärme wird es durch Salpetersäure entfärbt und zersetzt. Salzsäure greift es nicht an. Aetzkali löst kaum eine Spur, Ammoniak gar nichts. Die heifse alkoholische Lösung wird durch eine heifse alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt und beim Erkalten scheidet sich bleifreies Harz ab.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{12}H_{10}O$ ausgedrückt. Mulder fand 84,45 — 84,76 Kohlenstoff, 6,04 — 6,08 Wasserstoff, 9,51 — 9,16 Sauerstoff. Die Formel giebt 84,96 Kohlenstoff, 5,78 Wasserstoff und 9,26 Sauerstoff.

Hiernach ist es leicht, die Einwirkung der Luft auf das Cassienöl und die Bildung von Zimmetsäure einzusehen.

1 At.	Zimmtsäure	. =	18 C	+	14 H	+	3 O
1 »	Betaharz	. . . =	12 C	+	10 H	+	1 O
2 »	Alphaharz	. . =	30 C	+	30 H	+	4 O
6 »	Wasser	. . . . =			12 H	+	6 O
			60 C	+	66 H	+	14 O

$= 3\ (20\ C + 22\ H + 2\ O) + 8\ O = 3$ At. Cassienöl $+ 8$ At. Sauerstoff, die aus der Luft aufgenommen worden sind.

Wird Cassienöl in der Wärme mit trocknem salzsauren Gase behandelt, so wird es zersetzt; es bilden sich Wasser, ein flüchtiges farbloses Oel und zwei Harze, die mit Salzsäure verbunden eine grüne Masse darstellen. Wasser entzieht ihnen die Säure und verändert die Farbe in

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK

braun. Das eine der Harze selbst ist in heifsem Alkohol wenig löslich und scheidet sich flockig beim Erkalten aus der heifsen Lösung ab, wird beim Trocknen pulverig; in Aether löst es sich leicht, schmilzt bei 160°, wird von Schwefelsäure bei 50° gelöst, eben so von Oliven- und Terpentinöl, aber weder von Ammoniak noch von Kali. Salpetersäure zersetzt es. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{16}O$ ausgedrückt. — Das zweite Harz ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit violetter, in der Wärme mit blutrother Farbe; heifse Salpetersäure zersetzt es, es schmilzt bei 85° und ist nach der Formel $C_{14}H_{12}O$ zusammengesetzt. Um die beiden Harze von dem gleichzeitig gebildeten flüchtigen Oele zu befreien, müssen sie längere Zeit auf 140° erhitzt werden. Dies hat wahrscheinlich die Zusammensetzung CH_2, denn:

1 At. in Alkohol wenig lösliches Harz	20 C +	16 H + O
1 At. in Alkohol leicht lösliches Harz	14 C +	12 H + O
	34 C +	28 H + 2 O
flüchtiges Oel . . . . . =	6 C +	12 H
	40 C +	40 H + 2 O =

2 At. Cassienöl minus 2 At. Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Cassienöl in ein grünes Harz, wenn es damit unter Vermeidung des Erwärmens gemischt wird; Wasser entzieht der Masse die Säure und es bleiben zwei Harze zurück, von denen das eine, in Alkohol löslich, nach der Formel $C_{15}H_{13}O$ zusammengesetzt ist. Das andere ist in Alkohol unlöslich und enthält $C_{30}H_{30}O$. Hiernach ist die Einwirkung der Schwefelsäure folgende; sie entzieht 3 At. des Oeles 3 At. Wasser und der Rückstand zerfällt in:

2 At. des löslichen Harzes . =	30 C +	30 H + 2 O
1 At. des unlöslichen Harzes =	30 C +	30 H + 1 O
3 At. Cassienöl — 3 At. Wasser =	60 C +	60 H + 3 O.

Die Salpetersäure verwandelt in der Hitze das Cassienöl in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoësäure (Dumas und Peligot). Tröpfelt man aber frisch destillirtes Oel in kalte Salpetersäure, so erzeugt sich eine krystallinische Verbindung und die Flüssigkeit wird gelb; die krystallinische Verbindung wird durch Pressen zwischen Löschpapier von der anhängenden Säure befreit und giebt dann bei der Analyse die Verhältnisse $C_{18}H_{18}N_2O_7$. Diese Verbindung ist fest, weifs, in Alkohol und Aether löslich, sie zerlegt sich an feuchter Luft in eine rothe, stark nach Benzoylwasserstoff riechende Flüssigkeit. Verdünnte Kalilauge und Ammoniak scheiden daraus ein orangegelbes Oel ab. Concentrirte Kalilauge löst sie mit brauner Farbe, durch Essigsäure wird die Lösung entfärbt. Ammoniakgas bildet damit salpetersaures Ammoniak und einen rothen harzigen in Alkohol löslichen Körper. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine gelbe Lösung, die durch Wasserzusatz milchig wird, unter Abscheidung von Zimmetsäure.

Mit Wasser bildet sich aus der krystallinischen salpetersauren Verbindung ein rothes Oel, welchem die Farbe durch Waschen mit Wasser entzogen werden kann. Seine Zusammensetzung ist $C_{18}H_{16}O_2$ (Mulder), dieselbe, welche früher Dumas und Peligot für das reine Cassienöl angaben. Es ist dies dasselbe Oel, welches sich in altem Cassienöle ne-

Digitized by Google

ben Zimmetsäure und den beiden Harzen erzeugt hat, unterscheidet sich aber von frisch destillirtem Cassienöle wesentlich dadurch, dass es mit Salpetersäure einzig die weifse krystallisirte Verbindung bildet, ohne gleichzeitige Entstehung des rothen Harzes und dass es 24 Stunden der Luft ausgesetzt, reine Zimmetsäure liefert, wobei kein Harz sich erzeugt, wie bei Cassienöl. Es scheint hiernach, dass Dumas und Peligot altes Oel destillirt und zur Untersuchung verwendet haben.

Mit Kalihydrat erhitzt entwickelt das Cassienöl Wasserstoffgas (Dumas und Mulder). Von Kalilauge wird es leicht gelöst, durch Säuren unverändert daraus gefällt. Bei der Destillation der alkalischen Lösung geht ein Oel über, welches nach Zimmet und bitteren Mandeln riecht und nach der Formel $C_{18}H_{20}O_2$ zusammengesetzt ist; in der Retorte bleibt benzoësaures Kali (Mulder) und eine schwarze Materie. Mit Ammoniakgas zersetzt sich das Cassienöl in eine Verbindung eines flüchtigen Oeles mit einem gelben Harze; kochendes Wasser entwickelt Ammoniak aus der Verbindung. Das Harz löst sich in siedendem Alkohol und in Aether, nur sehr wenig in kaltem Alkohol und gar nicht in Wasser, schmilzt bei 150°, seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{14}H_{12}O$ aus. Es bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf das Cassienöl keine Zimmetsäure; das dabei entstehende flüchtige Oel ist nicht untersucht. Mit einer Mischung von 1 Thl. doppeltchromsaurem Kali, 2 Thln. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser behandelt, bildet das Zimmetöl unter dem oxydirenden Einfluss des Gemisches Benzoësäure und Essigsäure (Persoz), auch reinen Benzoylwasserstoff (Marchand). Alle für das Cassienöl angegebenen Zersetzungen und Einwirkungen finden bei dem damit identischen ceylanischen Zimmetöle auf ganz gleiche Weise statt. *V.*

Cassius's Goldpurpur s. Goldpurpur.

Cassler Gelb s. Bleichlorür Thl. I. S. 817.

Castin. Nach Landerer enthalten die Samen von Vitex agnus castus eine organische Salzbase, welche er mit diesem Namen bezeichnet. Bei Behandlung der Samen mit Weingeist erhält man eine trübe, grünlichgelbe Tinctur, aus der beim gelinden Abdampfen sich sauerreagirende Oeltropfen abscheiden. Durch weiteres Verdunsten bleibt eine bitterschmeckende Krystallmasse, die nur wenig löslich in Wasser ist, theilweise aber von Essigsäure gelöst wird. Kali und Ammoniak schlagen es daraus weifs nieder, der Niederschlag ist löslich in Weingeist und daraus krystallisirbar. Es kann auch erhalten werden durch Ausziehen der Samen mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Lösen in Weingeist und Krystallisation durch freiwillige Verdunstung. Das so erhaltene ist jedoch schwerer zu reinigen. In der Hitze bräunt es sich und ist unter Entwickelung schwach reizender Dämpfe flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe; aus der Lösung der letzteren wird es durch Alkalien gefällt; das salzsaure Salz krystallisirt. *Wl.*

Castoreum s. Bibergeil Thl. I. S. 772.

Castoreumresinoid s. Bibergeilharz Thl. I. S. 773.

Castorin, Bibergeilcamphor. — Wachsartige Substanz in dem Bibergeil (*Castoreum*), von Bizio entdeckt. Nach Brandes wird

Digitized by Google

es dargestellt, indem man das Castoreum mit kochendem Wasser behandelt und die heifse Auflösung filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Castorin als flockiger und krystallinischer Niederschlag ab und wird durch nochmaliges Auflösen in Aether und Krystallisation gereinigt. Das canadische Castoreum lieferte 0,33, das moskowitische 2,50 Procente Castorin.

Das Castorin bildet Krystallbüschel, die aus Blättchen, Säulchen oder Nadeln bestehen; es ist weifs und riecht schwach nach Castoreum; es besitzt keinen Geschmack, soll aber nach einiger Zeit Kratzen im Schlund erregen; es schmilzt in kochendem Wasser und ist nach dem Erstarren gelblich. Das Castorin ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Aether löst es in der Kälte nur in geringer Menge, aber leicht in der Siedhitze. Fette und ätherische Oele lösen es nur in der Wärme. Von kaustischen Alkalien wird das Castorin nicht verseift; concentrirte Säuren zerstören dasselbe; Salpetersäure bildet damit Castorinsäure. *S.*

Castorinsäure entsteht nach Brandes, wenn Castorin mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird. Es findet dabei Entwicklung von salpetriger Säure statt; das Castorin wird fast ganz aufgelöst, und wenn man die Salpetersäure von der Auflösung abdestillirt, scheidet sich die Castorinsäure in gelblichen, krystallinischen Körnchen aus. Der bei dieser Operation ungelöst bleibende Theil des Castorins ist ebenfalls in Castorinsäure verwandelt, denn es wird jetzt von Alkalien gelöst und von Säuren aus dieser Auflösung wieder gefällt. *S.*

Castoröl s. Bibergeilöl Thl. I. S. 774. Mit Castor-oil bezeichnet man in England ganz alsgemein das Ricinusöl.

Catechin, Catechusäure, Tanningensäure nach Büchner. Weifse, krystallinische Substanz in dem Catechu; entdeckt durch Nees v. Esenbeck.

Zusammensetzung (Zwenger):

I. Krystallisirt und getrocknet bei 100°.

20 At. Kohlenstoff	=	1528,80	59,870
20 » Wasserstoff	=	124,79	4,886
9 » Sauerstoff	=	900,00	35,244
		2553,59	100,000

II. Geschmolzen.

20 At. Kohlenstoff	=	1528,80	62,627
18 » Wasserstoff	=	112,31	4,600
8 » Sauerstoff	=	800,00	32,773
		2441,11	100,000

Das Catechin verliert beim Schmelzen 1 At. Wasser, und das krystallisirte hat daher die Formel: $C_{20}H_{18}O_9 + aq$. Nach Svanberg's Analyse enthält Catechin, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet: 62,53 C, 4,72 H, 32,75 O, was genau mit II. übereinstimmt. Hagen fand Catechin bei 100° getrocknet zusammengesetzt aus: 57,86 C, 5,14 H, 36,99 O. Es ist möglich, dass dieses Catechin nicht vollkommen getrocknet war. Nimmt man an, dass darin noch ½ At. Wasser geblieben ist, und berechnet hiernach die Zusammensetzung desselben, so erhält man in der That Zahlen, die mit I. fast genau überein-

Digitized by Google

stimmen, und die Widersprüche über die Zusammensetzung dieses Körpers wären erklärt (*s. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 37. *S.* 325, 338 *u.* 306).

Darstellung. Bengalisches Catechu wird wiederholt mit kaltem Wasser digerirt und gewaschen, welches Catechugerbsäure entzieht und das Catechin mit Gerbsäureabsatz vermengt hinterlässt. Beide werden in der 8fachen Menge kochenden Wassers gelöst. Beim Erkalten der Auflösung scheidet sich das Catechin bräunlich ab. Es wird nochmals in heifsem Wasser gelöst und entweder durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt (nach Wackenroder muss letztere vorher mit Salzsäure ausgezogen seyn, weil alkalische Thierkohle dem Catechin die Eigenschaft zu krystallisiren benimmt) oder, indem man zur Auflösung Bleiessig setzt, so lange noch ein durch Absatzmaterie gefärbter Nirderschlag entsteht, welchen man entfernt, sodann das Catechin mit Bleiessig vollständig niederschlägt und den gewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man wendet dabei concentrirte Auflösungen an, aus welchen sich beim Erkalten das Catechin mit schneeweifser Farbe ausscheidet, welches neben Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet wird. Beim Trocknen an der Luft wird es gelblich. Alles mit dem Catechin in Berührung kommende Filtrirpapier muss vorher durch Salzsäure ausgewaschen seyn, weil Spuren von Eisen, Kalk oder Alkalien hinreichen, an der Luft das Catechin roth zu färben.

Eigenschaften. Das Catechin stellt ein aus äufserst kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, weifses Pulver dar. Nach Wackenroder enthalten 1133 Wasser, bei 17°, einen Theil Catechin gelöst. Diese Auflösung ist farblos, fast geschmacklos und verändert nicht die Farbe des Lackmuspapiers. In der Siedhitze lösen 2 bis 3 Thle. Wasser einen Theil Catechin und diese Auflösung soll in der Wärme deutlich sauer reagiren. Beim Erkalten gesteht sie zu einem Brei. Das Catechin löst sich ferner in 5 bis 6 Thln. kaltem und in 2 bis 3 Thln. heifsem Alkohol und in 120 Aether in der Kälte und in 7 bis 8 Thln. desselben in der Hitze. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lösen das Catechin unverändert. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe. Schwefelsäure, damit erwärmt, giebt eine intensiv purpurrothe Auflösung. Chlor zerstört das Catechin. Das krystallisirte Catechin schmilzt leicht in der Wärme. Nach Zwenger ist sein Schmelzpunkt bei 217°. Beim vorsichtigen Erwärmen (auf eine Glasplatte gestreut) verliert es 1 At. Wasser. In höherer Temperatur wird es zersetzt.

Verbindungen. Das Catechin ist unfähig, mit den Basen bestimmte Verbindungen zu bilden, indem dieselben stets eine Zersetzung desselben bewirken. Es absorbirt zwar schnell das Ammoniak, verliert es aber unter der Luftpumpe wieder vollständig. Mit den wässrigen Alkalien in Berührung zersetzt es sich augenblicklich, indem die Auflösungen sich anfangs gelb, roth, endlich schwarz färben. Kohlensaure Alkalien verhalten sich, ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird, ebenso. In den Auflösungen des Kalks, Baryts und deren essigsauren und salzsauren Salzen erzeugt Catechin keine Niederschläge. Bleisalze bilden damit eine weifse, voluminöse Fällung. Es färbt und fällt ferner Eisenchlorid intensiv grün, Eisenvitriol blaugrün bis blauschwarz, essigsaures Kupferoxyd braun und schwarz, Silbersalze und Goldchlorid braun, Platinchlorid weifsgelb. Diese Färbungen und Niederschläge entstehen bei mehren erst nach einiger Zeit. Sie sind stets von Zersetzung des

Digitized by Google

Catechins und bei den drei letzten Metallen von Reduction derselben begleitet. Leim- und Stärkelösung, Chinin- und Morphinsalze, sowie Brechweinsteinlösung werden von Catechin nicht gefällt.

Zersetzungen. Wenn Catechin in einer Retorte rasch über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so entweichen Wasser, schwere, weiſse, stechend riechende Dämpfe, Kohlensäure und Kohlenoxyd und in der Vorlage sammelt sich eine braune, sauer reagirende Flüssigkeit, die neben Brenzöl eine krystallisirbare Substanz, das Brenzcatechin enthält. Dasselbe scheidet sich beim Abdampfen aus, wobei das Brenzöl durch Sauerstoffaufnahme gröſstentheils in schwarzes Harz verwandelt und durch ein Filter entfernt wird. Die unreine Krystallmasse wird durch wiederholte Sublimationen gereinigt. Man stellt das Brenzcatechin am zweckmäſsigsten dar, wenn man gradezu Catechin der trocknen Destillation unterwirft. Das gereinigte Brenzcatechin sublimirt in weiſsen, glänzenden Blättchen, ähnlich der Benzoësäure, schmeckt scharf, bitter und brennend, riecht brenzlich, schmilzt bei 126°, verbreitet weiter erhitzt reizende Dämpfe, verbrennt mit glänzender Flamme und wird bei der Sublimation mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes theilweise zersetzt. Seine Auflösung reagirt nicht sauer und zeigt im Wesentlichen gegen Salze und Leimlösung ein übereinstimmendes Verhalten mit der des Catechins. Namentlich ist die grüne Färbung mit Eisenchlorid sehr ausgezeichnet und es würde als Reagens das Kaliumeisencyanür an Empfindlichkeit übertreffen.

Das Brenzcatechin hat nach der Analyse von Zwenger folgende Zusammensetzung:

6 At. Kohlenstoff . .	458,640 . .	65,889
6 » Wasserstoff .	37,438 . .	5,378
2 » Sauerstoff . .	200,000 . .	28,733
	696,078 . .	100,000

Andere Zersetzungsproducte entstehen aus dem Catechin, wenn es mit reinen oder kohlensauren Alkalien bei Gegenwart von Luft in Berührung kommt. Unter Sauerstoffaufnahme entstehen bei Anwendung der ersteren schwarze, und mit kohlensaurem Alkali rothe Auflösungen. Dieselben enthalten nach Svanberg Verbindungen von Alkali mit Säuren, die durch Zersetzung des Catechins entstanden sind und die er Japonsäure und Rubinsäure (s. diese) genannt hat.

Catechu (*Succus s. Extractum Catechu*; *Terra japonica*; Cachou). Das Catechu ist ein gerbstoffreiches Extract, welches von mehren Pflanzen abgeleitet wird. Man unterscheidet hauptsächlich drei Sorten: 1) Das Bombay-Catechu, als dessen Mutterpflanze man die Areca catechu betrachtet. Es wird bereitet, indem die Früchte der Areka-Palme mit Wasser ausgekocht werden. Das Extract aus den ersten Auskochungen soll eine gerbstoffreichere Sorte (Cassu), das aus den späteren eine geringere Sorte (Coury) darstellen. Das Bombay-Catechu erscheint in specifisch schweren, unregelmäſsigen Stücken, von dunkelbrauner Farbe. Es ist undurchsichtig, von ebnem, schwach fettig glänzendem Bruch. Eine Sorte desselben, Catechu verum genannt, hat eine mehr braunrothe Farbe, Fettglanz, splittrig-muschlichen Bruch und durchscheinende Kanten. Das unreinere Catechu ist öfters mit Pflanzentheilen gemischt. Das Bombay-Catechu wird von kochendem Wasser beinahe gänzlich zu einer stark dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst,

Digitized by Google

die sehr reich ist an Gerbsäure und mit Leimlösung und Schwefelsäure starke Niederschläge erzeugt. Von der Areka-Palme werden auch die getrockneten Früchte in den Handel gebracht, welche nach Abrechnung einiger unwesentlicher Bestandtheile sich dem Catechu sehr ähnlich verhalten, da sie fast ganz aus demselben bestehen. 2) Bengalisches Catechu. Man leitet es von Acacia (Mimosa) Catechu ab, aus deren Zweigen und unreifen Hülsen das Extract bereitet wird. Diese Pflanze soll indess auch Bombay-Catechu liefern. Das bengalische Catechu hat ein geringeres specifisches Gewicht und eine hellbraune, bis gelbbraune Farbe. Es ist undurchsichtig, auf dem Bruch nur schimmernd, von feinen, dunkelbraunen, glänzenden Streifen durchzogen. Mit kaltem Wasser behandelt, hinterlässt es einen gröfsern Rückstand, von kochendem Wasser wird es beinah gänzlich aufgenommen und die Auflösung enthält weniger Gerbsäure, aber mehr Catechin, als die der ersten Sorte. 3) Die dritte Sorte wird der Nauclea (Uncaria) Gambir zugeschrieben, von der man sonst das Kino ableitet. Sie wird Gambir genannt und kommt in 1 bis 1½ Zoll dicken Würfeln vor, die undurchsichtig sind und eine gleichförmige, braungelbe bis hellgelbbraune Färbung besitzen. Ihr Bruch ist immer eben und matt, zuweilen unter der Lupe von glänzenden Punkten schimmernd. Dieses Catechu wird von kaltem Wasser nur wenig, von kochendem Wasser beinahe vollständig aufgelöst. Die dunkelbraunrothe, schleimige, trübe Auflösung wird von Hausenblase und Schwefelsäure reichlich gefällt. In Alkohol sind sämmtliche Catechusorten fast ganz auflöslich.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Sorten von Catechu ist in qualitativer Hinsicht ziemlich gleich. Der Hauptbestandtheil derselben ist Gerbsäure, welche wegen besonderer Eigenschaften Catechugerbsäure genannt worden ist. Nach Runge ist sie an eine eigenthümliche Base gebunden, welche er jedoch nicht dargestellt hat. In geringerer Menge ist in dem Catechu das Catechin enthalten und ein Zersetzungsproduct des letztern, welches Japonsäure genannt wurde. Aufserdem findet man in dem Catechu unauflöslichen, braunen Gerbsäureabsatz, auflösliches Gummi, und als Verunreinigung, Pflanzenreste, Kalkerde, Thonerde und Sand.

Die wässrige Lösung des Catechu's besitzt, je nach dessen Güte, einen mehr oder weniger stark zusammenziehenden, nachher bitterlich süfsen Geschmack. Gegen Reagentien verhält sie sich wie eine Auflösung der Catechugerbsäure (s. d.).

In der Wärme erweicht das Catechu und diese Eigenschaft ist benutzt worden, um das Catechu in Massen trügerisch aus dem würfelförmigen darzustellen. Stärker erhitzt, liefert es als Destillat ein milchiges Wasser, von brennendem Geschmack, nebst einigen Tropfen brannen Oels, die, filtrirt und verdampft, nadelförmige Prismen hinterlassen, die $^1/_{10}$ vom Gewichte des Catechu's betragen und deren Auflösung Eisenoxydsalze prächtig grün färbt (Brenzcatechusäure nach Reinsch).

Das Catechu wird in der Medicin als adstringirendes Mittel angewendet. In der Technik benutzt man es zum Gerben und setzt ein Pfund desselben gleich 7 bis 8 Pfunden Eichenlohe. Auch in der Wollenfärberei wird es angewendet. Zu diesen Zwecken sind die gerbstoffreichsten Catechusorten, namentlich das Bombay-Catechu vorzuziehen.

S.

Catechusäure (*Acidum catechucicum*) s. Catechin.

Digitized by Google

Catechugerbsäure (*Acidum mimotannicum*). Hauptbestandtheil des Catechu's.

Zusammensetzung (Pelouze): $C_{18}H_{18}O_8$ (?).

Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure, wie die Eichengerbsäure, nur 16 At. Wasserstoff enthält; sie wäre dann eine Verbindung des Radicals der Gerbsäure mit $\frac{1}{8}$ weniger Sauerstoff, als in dieser enthalten ist.

Zur Darstellung der Catechugerbsäure wird der filtrirte, wässrige Auszug des Catechu's mit etwas Schwefelsäure vermischt und der entstehende geringe Niederschlag entfernt. Man setzt alsdann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltrirt und mit Schwefelsäure von gleicher Verdünnung, als die in der abgeschiedenen Flüssigkeit enthaltene, ausgewaschen, sodann zwischen Fliefspapier gepresst. Er besteht aus einer Verbindung der Catechugerbsäure mit Schwefelsäure, welche man in kochendem Wasser auflöst und erkalten lässt, wodurch sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie ausscheidet, die durch ein Filter entfernt wird. Zu der klaren, rothgelben Auflösung setzt man feinzerriebenes, kohlensaures Bleioxyd in kleinen Mengen hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Man giebt noch einen kleinen Ueberschuss von Bleioxyd, so dass eine Probe der Flüssigkeit von einer sauren Chlorbariumlösung nicht getrübt wird. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist fast farblos oder schwach gelblich. Sie wird im luftleeren Raume verdampft und liefert die reine Säure in Gestalt einer durchsichtigen, zusammenhängenden, nicht gesprungenen Masse, welche in Wasser leicht und vollkommen löslich ist.

Man kann die Catechugerbsäure auch auf dieselbe Weise darstellen, wie die gewöhnliche Gerbsäure aus Galläpfeln (s. d.), indem man das grobe Pulver des Catechu's in einem kleinen Verdrängungsapparate mit Aether erschöpft. Die anfangs farblose, später gelbliche Auflösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Aethers im luftleeren Raume die Säure als eine gröbere, ins Gelbe ziehende Masse vom Ansehen der Eichengerbsäure.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure stimmen im Allgemeinen mit denen der Eichengerbsäure überein. Sie ist auflöslich in Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Ihre Auflösung schmeckt rein adstringirend und wird durch Leimlösung gefällt. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt sie einen graugrünen Niederschlag und wird von Brechweinstein nicht gefällt, wodurch sie sich hauptsächlich von der Eichengerbsäure unterscheidet. Mit Eisenoxydulsalzen bildet sie keinen Niederschlag. Sie verbindet sich mit den Säuren, allein ihre Verbindung mit der Schwefelsäure ist weniger beständig und leichter löslich, als die der Eichengerbsäure mit Schwefelsäure, weshalb von der letzten ein grofser Ueberschuss zu ihrer Ausfällung erfordert wird.

Die wässrige Lösung der Catechugerbsäure ist an der Luft sehr veränderlich. Sie färbt sich schnell und wird mit der Zeit ganz dunkelroth und hinterlässt beim Verdampfen eine durchsichtige, dunkelrothe Masse, die in Wasser nicht vollständig wieder löslich ist und denselben Gerbsäureabsatz hinterlässt, wie das Catechu.

Beim Erhitzen der Catechugerbsäure backt dieselbe zusammen, raucht und giebt als Product der Destillation eine ungefärbte Flüssigkeit

Digitized by Google

und ein gelbes, brenzliches Oel. Die Flüssigkeit schmeckt scharf, brenzlich, sie fällt Eisenoxydsalze mit grüngrauer Farbe und nimmt durch Aetzkali eine braune Farbe an, ohne Entwicklung von Ammoniak. *S.*

Catechugerbsaure Salze. Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit den Salzbasen zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie sich an der Luft verändern, und der Umstand, dass sie meist schon theilweise zersetzt sind, bevor man sie trocken erhält, macht die Untersuchung und Analyse derselben fast unmöglich. Das Kalisalz ist, im Gegensatz zu dem der Eichengerbsäure, leicht löslich und bildet nach dem Eintrocknen ein dunkelbraunes, durchscheinendes Extract; bei Zusatz einer Säure fällt es die Leimlösung. Die alkalischen Erden, die Erden und Metalloxyde bilden mit der Catechugerbsäure schwerlösliche Niederschläge, analog den durch die Eichengerbsäure entstandenen. Des Verhaltens der Säure gegen die Oxydsalze des Eisens und Antimons ist oben Erwähnung geschehen. *S.*

Cathartin (Sennesbitter), wirksamer Stoff aus den Sennesblättern (*Cassia Senna*) von Lassaigne und Feneulle dargestellt.

Das Decoct der Sennesblätter wird mit Bleizucker versetzt, zur Entfernung eines gelben Farbstoffs, und das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wird zum Extract verdampft und dieses mit Alkohol behandelt, wobei eine braune, gummiartige Substanz zurückbleibt. Die alkoholische Lösung enthält, aufser dem Cathartin, essigsaures Kali, dessen Kaligehalt man durch Schwefelsäure niederschlägt. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch kohlensaures Bleioxyd, und was von diesem aufgelöst bleibt, durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen das Cathartin.

Das Cathartin hat eine dunkel rothgelbe Farbe, ist nicht krystallisirbar, hat einen eigenen Geruch und einen bittern, ekelhaften Geschmack; es wird feucht an der Luft und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; unlöslich in Aether. Es giebt bei der Destillation kein Ammoniak. Von Chlor wird es gebleicht und zerstört, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, von schwefelsaurer Thonerde wird es braun; von Brechweinstein und neutralem essigsauren Bleioxyd wird es nicht gefällt, dagegen aber vom basischen essigsauren Bleioxyd, welches einen hellgelben Niederschlag bewirkt. Von Galläpfelaufguss wird es mit derselben Farbe gefällt.

Das Cathartin enthält keine Pflanzenbase und verbindet sich nicht mit den Säuren. Innerlich genommen wirkt es purgirend und brechenerregend. Das aus den Samen von *Cytisus Laburnum* dargestellte Cytisin besitzt viele Aehnlichkeit mit dem Cathartin. *S.*

Causticität s. Aetzbarkeit.

Caviar. Der Rogen des Hausen (*Accipenser Huso*), der mit Seesalz eingesalzen, gepresst und in Fässer geschlagen versendet wird. Er wird vorzüglich an den russischen Flüssen Don, Wolga, Jaik etc. bereitet und besteht aus runden Eiern, die etwas kleiner sind, als der Froschlaich. Man unterscheidet schwarzen und weifsen Caviar. Es ist anzunehmen, dass er kleine Mengen von Jod enthält, die von dem Seesalz herrühren.

Nach der Analyse von John enthält frischer, ungepresster Caviar:

Digitized by Google

Gelbes, schmieriges, riechendes Oel 4,3; auflöslichen Eiweifsstoff 6,2; unauflöslichen Eiweifsstoff 24,8; Kochsalz mit etwas schwefelsaurem Natron 6,7; Thierleim, phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Eisen, ungefähr 0,5; Wasser 57,5. *S.*

Cavolinit, ein für eigenthümlich gehaltenes Mineral vom Vesuv, welches sich später als Nephelin erwies. *R.*

Cedernöl, krystallisirtes. Bestandtheil des ätherischen Oels des virginischen Cedernholzes. Von Ph. Walter untersucht.

Formel: $C_{32}H_{52}O_2 = C_{32}H_{48} + H_4O_2$.

Zusammensetzung (Walter):

		Berechnet.	Gefunden.
32 At. Kohlenstoff	2445,9	82,3	81,76
52 » Wasserstoff	324,4	10,9	11,32
2 » Sauerstoff	200,0	6,8	6,92
	2970,3	100,0	100,00

Das rohe Cedernöl bildet eine weiche, krystallinische Masse, die durch den Farbstoff des Holzes schwach gelb gefärbt ist; es fängt bei der Destillation zwischen 100 und 150° C. an zu sieden, wobei aber nur Wasser übergeht, welches mit etwas festem Oel beladen ist. Das rohe, wasserfreie Oel erstarrt bei 27° C., fängt bei 272° C. an zu sieden, destillirt bei 282° gröfstentheils über, zuletzt steigt der Siedepunkt auf 300°. Der Rückstand in der Retorte ist schwer flüssig, braun und bestand bei dem von Walter untersuchten Oele aus Holzstückchen, färbender Materie und aus zersetztem Oel.

Zur Darstellung des festen Cedernöls presst man das Destillat zwischen feinem Leinen, wodurch der gröfste Theil des flüssigen, strohgelb gefärbten Oels entfernt wird, und krystallisirt die feste Masse wiederholt in Alkohol um. Das aus Alkohol krystallisirte Cedernöl bildet seidenglänzende Nadeln, das geschmolzene erstarrt zu krystallinischen Massen. Es riecht eigenthümlich, schmilzt bei 74° C., siedet bei 282° C., löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol. Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure entsteht daraus Cedren (s. diesen Art.), gegen Phosphorchlorid und gegen Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das feste Pfeffermünzöl.

Das specif. Gew. des Cedernöls im Dampfzustande fand Walter = 8,4, während die Rechnung, wonach es in einem Aequivalent 4 Vol. Dampf enthält, 8,1 verlangt.

Durch wiederholte Destillation des flüssigen, von dem festen durch Pressen getrennten Cedernöls erhielt Walter ein bei 264 — 268° siedendes Product, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cedren besafs. Walter erhielt 88,86 Kohlenstoff und 11,30 Wasserstoff. Es riecht angenehmer als das Cedren, hat ein specif. Gew. von 0,98 bei 14,5° C. und einen etwas höhern Siedpunkt als das Cedren, was vielleicht von noch beigemengtem festen Oel abhängt. *Wl.*

Cedren. Zersetzungsproduct des krystallisirten Cedernöls durch wasserfreie Phosphorsäure.

Formel: $C_{32}H_{48}$.

Zusammensetzung (Walter):

		Berechnet.	Gefunden.
32 At. Kohlenstoff	2445,9	89,0	88,9
48 » Wasserstoff	299,5	11,0	11,4
	2745,4	100,0	100,3

Bringt man zu dem in einer Retorte geschmolzenen Cedernöl wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen, um eine zu grofse Temperaturerhöhung zu vermeiden, so färbt sich die Säure schwarz und es entsteht eine schwerflüssige Masse, auf deren Oberfläche ein gelber Körper schwimmt, den man durch Destillation abscheidet. Das Destillat wird noch mehrmals mit Phosphorsäure behandelt, bis sich diese nicht mehr färbt. Man erhält so das Cedren als schwach gelbliche, eigenthümlich aromatisch riechende, anfangs schwach, hintennach pfefferartig schmeckende Flüssigkeit, die bei 248° siedet und bei 14,5° C. ein specif. Gew. von 0,984 hat. Das specif. Gew. des Cedrendampfes fand Walter = 7,9, die Rechnung verlangt 7,5. Es enthält also in einem Aequivalente 4 Vol. Dampf. *Wl.*

Cedriret, von Reichenbach entdeckt; Zusammensetzung unbekannt.

Es wird aus dem Theer von der trocknen Destillation von Buchenholz erhalten. Der Theer wird destillirt, das übergegangene Oel mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von dem ungelöst gebliebenen Oele geschieden, mit Essigsäure neutralisirt, wobei sich wieder Oel abscheidet, und dann der Destillation unterworfen. Das erste ⅓ Destillat wird für sich genommen; das folgende hat die Eigenschaft, sich mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder saurem chromsauren Kali und Weinsäure roth zu färben, und nach kurzer Zeit einen rothen, aus netzförmig sich verwebenden Krystallnadeln bestehenden Niederschlag zu bilden, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam absetzt und diese farblos hinterlässt. Aehnlich verhalten sich alle leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, selbst durch die Luft färbt sich die Flüssigkeit roth. Diese rothen Krystalle sind das Cedriret (aus Cedrium, Theerwasser, und Rete, Netz). Es ist also offenbar ein durch diese Behandlung erst entstehendes Oxydationsproduct aus einem andern in dem Theeröl enthaltenen Körper, der wahrscheinlich auch Theil hat an den Farben-Veränderungen, welche der Holzessig, das Theeröl, das Kreosotwasser, an der Luft erleiden.

Das Cedriret krystallisirt in feinen, rothen Nadeln, ist nicht schmelzbar, wird beim Erhitzen sehr leicht zersetzt, verbrennt mit Flamme und ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von Kreosot wird es mit Purpurfarbe gelöst. Sowohl beim Erhitzen als im Sonnenlicht wird es in dieser Lösung zerstört, die dabei gelb wird. Von Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, wird es mit indigblauer Farbe gelöst; beim Erwärmen wird es zerstört. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf, von concentrirter wird es zerstört. *Wr.*

Cement, Cementation u. s. w. s. Cäment, Cämentation u. s. w.

Centaurin, wirksamer Bitterstoff des Cardobenedictenkrautes (*Centaurea benedicta*) s. Carduibenedictenbitter.

Cephalot, Cerancephalot, gelbes Hirnwachs. — Couërbe beschrieb unter diesem Namen eine caoutschukähnliche, in

Digitized by Google

Alkohol unlösliche, in Aether wenig lösliche, phosphor- und schwefelhaltige Materie, als eigenthümlichen Bestandtheil des menschlichen Gehirns. Aus Fremy's Untersuchungen über das Gehirn ergiebt sich aber, dass dieses Cephalot nur ein Gemenge von cerebrinsaurem Kalk oder Natron mit Spuren von Albumin und Oleophosphorsäure ist. *Wl.*

Cer s. Cerium.

Cera di Palma. Das Wachs von Ceroxylon andicola kommt, zur Verminderung seiner Brüchigkeit mit etwas Talg vermischt, in Gestalt von Broden und Kerzen, in dem Handel von Carthago unter diesem Namen vor (*s.* Palmwachs). *S.*

Cerain. Nach der Untersuchung von John besteht das Bienenwachs aus einer in Alkohol unlöslichen Substanz, dem Myricin und einer darin löslichen, dem Cerin. Das letztere enthält ein verseifbares Wachsfett; der unverseifbare Theil desselben ist Cerain genannt worden. Das Cerain ist hart, spröde, schmilzt über 70° (Boudet und Boissenot); nach Ettling wird es noch nicht in siedender Kalilauge flüssig. Es löst sich leichter in Aether und Terpentinöl, als in Weingeist, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur gröfstentheils unzersetzt. Hess hat dagegen aus seiner Untersuchung des Wachses den Schluss gezogen, dass es fast gänzlich aus Myricin besteht, welches er als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$ betrachtet, wovon in dem gelben, vorzüglich aber in dem weifsen Wachs stets ein kleiner Theil in Folge erlittener höherer Oxydation in eine Verbindung von $C_{20}H_{40}O_3$ verwandelt ist, die er Cerainsäure nennt. Das sogenannte Cerin wäre hiernach ein Gemenge von Cerainsäure und Myricin, was indessen keineswegs erwiesen ist (s. Wachs und Cerin). *S.*

Cerainsäure. Oxydirtes Wachs?

Zusammensetzung (Hess):

		In 100 Thln.	Gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1528,70	73,55	73,37
40 » Wasserstoff	249,59	12,00	12,14
3 » Sauerstoff	300,00	14,45	14,49
	2078,29	100,00	100,00

Das Atomgewicht dieser Säure ist aus keiner Verbindung derselben bestimmt worden (*Ann. d. Pharm. Bd. 27. S. 3*).

Die Cerainsäure wurde von Hess als Nebenproduct erhalten, indem derselbe Weizenstärkemehl zur Darstellung von Zuckersäure mit Salpetersäure behandelte. Die fette, obenauf schwimmende Materie wurde durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Eine kleine Menge von Cerainsäure soll in dem natürlichen Wachse der Bienen enthalten seyn, welche in dem gebleichten Wachse etwas mehr beträgt.

Die Cerainsäure gleicht in ihrem äufsern Ansehen so ziemlich dem Wachs. Sie ist in Alkohol, und besonders in Aether löslich. Mit den Alkalien vereinigt sie sich leicht zu einer in Wasser löslichen Verbindung, die durch Säuren zersetzt wird.

Nach der Analyse des brasilianischen Wachses von Oppermann enthält dasselbe in 100 Thln. 72,77 Kohlenstoff, 12,03 Wasserstoff und 15,50 Sauerstoff und ist als identisch mit der Cerainsäure zu be-

Digitized by Google

trachten, da auch seine Eigenschaften mit denen der Säure vollkommen übereinstimmen. Das japanische Wachs, dessen Zusammensetzung nach den Analysen desselben Chemikers in 100 Thln. 70,97 Kohlenstoff, 12,07 Wasserstoff und 16,96 Sauerstoff ist, wäre eine Verbindung von 20 CH_2 mit $3\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff. Hess hält es für wahrscheinlich, dass zwei Oxydationsstufen des Wachses existiren, und das japanische Wachs könnte alsdann ein Gemenge der höher oxydirten Verbindung mit Cerainsäure seyn, Schlüsse, wozu bloſse Zahlenresultate von Analysen nicht berechtigen (vergl. Wachs). *S.*

Cerancephalot s. Cephalot.

Cerasin. Formel $C_6H_{10}O_5$ (?). Nach Guerin-Varry eine eigenthümliche Modification von Gummi, welche den in Wasser unlöslichen Bestandtheil des Gummi's der Prunusarten ausmacht.

Das Cerasin wird erhalten, wenn Kirschgummi so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man den Rückstand abtropfen und im Wasserbad trocknen lässt. Das Kirschgummi liefert 34,9 Procent Cerasin, welches auf 90,60 Proc. Cerasin, 8,40 Wasser und 1,00 Asche enthält.

Das Cerasin ist fast farblos, halb durchscheinend, geschmacklos, geruchlos. Es lässt sich leicht pulvern, ist unkrystallisirbar; es ist unlöslich in Wasser, in welchem es etwas aufschwillt; in Alkohol ist es unlöslich. Es geht nicht in geistige Gährung über. Wenn es mit viel Wasser anhaltend gekocht wird, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in arabisches Gummi (Arabin n. G. V.) verwandelt, mit welchem es isomer ist. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das Cerasin 15,5 Procent Schleimsäure (vergl. Art.: Gummi u. *Annal. d. Pharm. B. 4. p. 247; Berzel. Jahresbericht XIII. p. 279.*). *S.*

Cerebrin. — Fourcroy stellte 1793 aus dem Gehirn ein eigenthümliches, phosphorhaltiges Fett dar, welches Cerebrin, auch Hirnfett (L. Gmelin) und phosphorhaltiges Gallenfett genannt wurde. Es ist wohl nichts anderes als ein Gemenge von Cholesterin mit Fremy's Cerebrinsäure. Diese Materie scheidet sich mit der Zeit auch aus dem Alkohol ab, in welchem Präparate aufbewahrt werden, die Nerven oder Gehirn enthalten. *Wl.*

Cerebrinsäure, *acide cerebrique.* — Bestandtheil des Gehirns der Menschen und Thiere. — Schon von Vauquelin beobachtet, von Fremy aber zuletzt genauer untersucht.

Formel: ?

Zusammensetzung (Fremy):

	In 100 Thln.
Kohlenstoff . . .	66,7
Wasserstoff . .	10,6
Stickstoff . . .	2,3
Phosphor . . .	0,9
Sauerstoff . . .	19,5
	100,0

Das menschliche Gehirn besteht, nach den neueren Untersuchungen von Fremy (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XL. S.* 69), aus zwei eigenthümlichen, im freien oder an Natron gebundenen Zustande vor-

Digitized by Google

handenen Säuren, der Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure, ferner aus Olein, Margarin, etwas Oel- und Margarinsäure, aus Cholesterin, aus eiweifsartiger Materie und aus Wasser. Das Wasser beträgt 80 Thle., das Albumin 7 Thle. und die fetten Materien 5 Thle.

Zur Darstellung der Bestandtheile des Gehirns und namentlich der Cerebrinsäure behandelt man vorerst frisches, in kleine Stücke zerschnittenes Gehirn wiederholt mit kochendem Alkohol, indem man es mehre Tage damit in Berührung lässt. Es wird hierdurch fast der ganze Wassergehalt entfernt und der eiweifsartige Bestandtheil in den coagulirten Zustand versetzt. Die Masse wird gepresst, in einem Mörser zerrieben und sogleich mit Aether zuerst kalt, dann heifs behandelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand wieder mit Aether behandelt, wodurch ein weifser Niederschlag gefällt wird, den man durch Abgiefsen trennt. Dieser Niederschlag, der an der Luft bald wachsartig wird, enthält Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure, meistens an Natron oder Kalk gebunden und gemengt mit etwas Gehirnalbumin, welches mit niedergerissen wurde. Er wird mit kochendem, absolutem Alkohol, den man mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht hat, behandelt und filtrirt. Es bleibt Gyps und schwefelsaures Natron, gemengt mit Albumin, ungelöst; die Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure setzen sich beim Erkalten ab. Man wäscht die Masse mit kaltem Aether, wodurch die Oleophosphorsäure entfernt wird, und krystallisirt endlich die rückbleibende Cerebrinsäure mehrmals in kochendem Aether um (Fremy).

Die reine Cerebrinsäure ist weifs, körnig krystallinisch, völlig löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Aether. In kochendem Wasser quillt sie wie Stärke auf, scheint aber darin unlöslich zu seyn. Sie schmilzt nahe bei der Temperatur, in der sie sich zersetzt. Sie verbrennt unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen Geruchs und hinterlässt eine schwer verbrennende, sauer reagirende Kohle. Von Schwefelsäure wird sie geschwärzt, von Salpetersäure nur sehr langsam zersetzt.

Die Cerebrinsäure ist mit allen Basen verbindbar; sie unterscheidet sich indessen von den gewöhnlichen organischen Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und von den fetten Säuren durch ihren hohen Schmelzpunkt und durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen siedendes Wasser. Erhitzt man Cerebrinsäure mit verdünnten Auflösungen von Kali, Natron oder Ammoniak, so löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber mit diesen verschiedenen Basen. Man erhält diese Verbindungen leichter, wenn man eine alkoholische Auflösung von Cerebrinsäure mit den Basen zusammenbringt, wo sogleich ein in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag entsteht. Kalk, Baryt und Strontian verbinden sich direct mit der Cerebrinsäure, indem sie ihr die Fähigkeit nehmen, in Wasser aufzuquellen. Das Barytsalz enthält 7,8 Proc. Baryt.

Die Cerebrinsäure macht den Hauptbestandtheil der von Couërbe Cerebrote genannten Materie aus; sie ist ferner in dem Cephalote und in geringer Menge an Kalk gebunden in dem Stearoconote desselben Chemikers enthalten (Fremy). *Wl.*

Cerebrol, flüssiges Gehirnfett, Gehirnöl, Eléencephol. — Couërbe beschrieb unter letzterm Namen, welchen Berzelius in Cerebrol umänderte, als eigenthümliche, mit dem Cephalote isomere Materie eine aus dem Gehirn dargestellte, ölartige Flüssigkeit,

Digitized by Google

Nach neueren Versuchen von Fremy ist dieses Cerebrol indessen nichts anderes als ein Gemenge von Olein, Oleophosphorsäure (s. dies. Art), Cerebrinsäure und Cholesterin. *Wl.*

Cerebrot, Hirnwachs (L. Gmelin), Markpulver, Myelocon (Kühn). — Mit ersterem Namen bezeichnet Couërbe eine von ihm aus dem Gehirn abgeschiedene und analysirte schwefel- und phosphorhaltige Materie, die aber nach späteren Untersuchungen von Fremy ein Gemenge ist von Cerebrinsäure (s. diesen Art.) mit kleinen Quantitäten von cerebrinsaurem Kalk und von Gehirnalbumin. *Wl.*

Cerin. — In Alkohol löslicher Bestandtheil des Bienenwachses (John). Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol behandelt wird, gesteht nach dem Erkalten zu einer, aus feinen Nadeln bestehenden, gallertartigen Masse. Die von dem Alkohol getrennte Substanz ist Cerin. Es löst sich in 16 Thln. kochendem Alkohol, schmilzt bei 62° (Boudet und Boissenot) und liefert, mit kaustischem Kali gekocht, einen trüben Seifenleim. Dampft man die alkalische Seife zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so lässt dieser eine feste, alkalifreie, wachsähnliche Substanz zurück, welche sich in heifsem Alkohol löst und daraus in Flocken krystallisirt. Diese Substanz ist Cerain (s. dies. Art.). — Der von Chevreul Cerin genannte wachsartige Körper ist in dem Kork enthalten und wird durch Behandeln des mit Wasser ausgezogenen Korks mit heifsem Alkohol gewonnen. Beim Erkalten scheidet sich zuerst Wachs aus; beim Verdampfen auf $^1/_6$ krystallisirt das Cerin in kleinen weifsen Nadeln (*Ann. de Chim. T. XCVI. p.* 170). *Wl.*

Cerin. Ein zu Riddarhytta in Schweden mit dem Cerit vorkommendes schwarzes, krystallinisches Mineral, dessen Form nach G. Rose zum 1 und 1 axigen Krystallsysteme gehört; es bildet mit dem Allanit eine Gattung, unterscheidet sich aber nach Untersuchungen von Scheerer von diesem in chemischer Beziehung dadurch, dass ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Seine Formel ist: $2(Al_2O_3, Fe_2O_3) . SiO_3 + 3\,[3\,(CaO, FeO, CeO, LaO, MgO) . SiO_3]$. *R.*

Cerit, das in der gröfsten Menge vorkommende Cerium-Mineral, in dem zuerst das Cerium entdeckt wurde und welches bis jetzt nur zu Riddarhytta in Westmanland in Schweden in einer jetzt verlassenen Kupfergrube vorgekommen ist. Es findet sich nur in derben, feinkörnigen Massen von unbestimmter schwärzlich-röthlicher Farbe. Sein specif. Gew. ist = 4,93. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Von Säuren wird es ziemlich leicht zersetzt. Es ist ein wasserhaltiges Doppelsilicat von Ceroxydul und Lanthanerde. *R.*

Cerium, Cer, Cererium, einfacher metallischer Körper (nach dem Planeten Ceres benannt). Atomgewicht = 577,0 (Beringer). Zeichen = Ce. 1803 von Berzelius und Hisinger, und gleichzeitig von Klaproth entdeckt *). 1839 entdeckte Mosander, dass das bis dahin für einfach gehaltene Cerium noch einen zweiten, sehr ähnlichen, dasselbe überall begleitenden Körper, von ihm Lanthan genannt, enthält, welches seither in alle Cerverbindungen mit übergegangen war. — Die folgenden Angaben beziehen sich auf die lanthanfreien Verbindungen überall, wo nicht das Gegentheil angegeben ist.

*) Neues Journal der Chemie, Bd. II. p. 397 u. 303.

Digitized by

Zusammensetzung der wichtigsten Ceriumverbindungen.

(berechnet nach Ce = 577,00.)

	Formel.	Atomgew.	Metall.	Metalloid.
Cerbromür . .	$CeBr_2$	1555,31	37,09	62,90
Cerchlorid . .	Ce_2Cl_6	2481,95	46,50	53,50
Cerchlorür . .	$CeCl_2$	1019,65	56,59	43,41
Cercyanür . .	$CeCy_2$	906,91	63,62	36,38
Cerfluorid . .	Ce_2F_6	1855,40	62,20	37,80
Cerfluorür . .	CeF_2	810,80	71,17	28,83
Cerjodür . .	CeJ_2	2156,50	26,65	73,35
Ceroxydul . .	CeO	677,00	85,24	14,76
Ceroxydul-Oxyd	$CeO + 4\,Ce_2O_3$	6493,00	79,98	20,02
Ceroxyd . .	Ce_2O_3	1454,00	79,37	20,63
Cersulfuret . .	CeS	778,17	74,15	25,85

Vorkommen. Mit Ausnahme des Fluorceriums nur oxydirt in wenigen, seltenen, skandinavischen, sibirischen und grönländischen Mineralien, namentlich im Cerit, Allanit, Gadolinit, Orthit etc.; der Cerit, kieselsaures Ceroxydul, wiewohl er bis jetzt nur an einem einzigen Orte, zu Riddarhytta in Schweden, gefunden worden ist, kommt in der gröfsten Menge vor und ist das gewöhnliche Material zur Darstellung der Cerverbindungen.

Das Cerium ist nicht durch Kohle reducirbar. Die früheren Angaben von Vauquelin**), nach welchen es durch Glühen des weinsauren Salzes reducirbar und dabei flüchtig seyn soll, beruhen auf einem Irrthum. Lanthanfreies Oxyd, mit einer berechneten Menge von Kohle vermischt und in einem Kohlentiegel eine Stunde lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, zeigte keine Spur von Reduction; unter dem Mikroskop erschien es nur zu durchscheinenden Theilchen zusammengesintert (Beringer). Die Angaben über seine Reducirbarkeit durch einen galvanischen Strom (Children) und durch das Knallgasgebläse sind nicht zuverlässig.

Die Reduction des Ceriums kann aber, wie Mosander gezeigt hat, ganz auf dieselbe Weise wie die des Aluminiums bewirkt werden, nämlich aus dem wasserfreien Chlorür (s. Cerchlorür) vermittelst Kaliums oder Natriums. Die Einwirkung ist, wenigstens bei Anwendung des letztern, nicht bemerkbar; sie geht ohne Feuererscheinung vor sich und kann in einem Glasrohr vorgenommen werden. Man legt in das zugeschmolzene Ende eines etwas starken Glasrohrs eine Kugel von Natrium, darauf eine Lage von Cerchlorür, dann wieder Natrium und so fort, und erhitzt dann das Rohr zwischen Kohlenfeuer bis zum vollen Glühen und anfangenden Erweichen. Seine innere Fläche wird dabei schwarzbraun von reducirtem Silicium, welches sich aber nicht ablöst. Nach dem Erkalten zerschneidet man das Rohr in mehrere Stücke und wirft sie in ein grofses Glas voll ganz kalten Wassers, wobei sich das noch freie Natrium oxydirt, das gebildete Chlornatrium sich auflöst und das Cerium sich als ein schweres, graues Pulver abscheidet. Man wäscht es wiederholt und rasch mit kaltem, kohlensäurefreiem Wasser, entfernt dabei das

**) A. a. O. Bd. V. p. 197. — S. auch Laugier in Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XIX. p. 65. Beringer in Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 42.

Digitized by Google

etwa gebildete leichtere flockige Oxyd durch Abschlämmen, wäscht es zuletzt mit Alkohol ab und lässt es rasch trocknen.

Das von Mosander dargestellte lanthanhaltige Cerium war ein chocoladebraunes Pulver. Das reine Cerium dagegen ist grau, es sieht ganz wie Pulver von Platinschwamm aus und wird unter dem Polirstahl metallglänzend (Beringer). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzendem Feuer und lebhaftem Funkensprühen zu braunem Oxyd. Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung, jedoch nur sehr langsam, so dass man bei seiner Darstellung durch die Behandlung mit Wasser nur wenig verliert. Bei Siedhitze geht diese Oxydation viel lebhafter vor sich. Es verwandelt sich dabei in flockiges Oxyd-Oxydulhydrat. Eben so oxydirt es sich nach und nach auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft, so wie mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren. Es verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlor-, Brom- und Schwefel-Gas. *Br.*

Cerbromür, Bromcerium, $CeBr_2$, das lanthanhaltige war nicht krystallisirt zu erhalten und zerfliefst. Bei Luftabschluss ist es ohne Zersetzung schmelzbar; bei Luftzutritt entweicht Brom und es bleibt ein in Wasser unlösliches basisches Bromid zurück. *Br.*

Cercarburet, Kohlencerium, (lanthanhaltiges). Laugier erhielt, indem er Ceroxyd in einer Porzellanretorte mit Oel glühte, eine schwarze glänzende Materie, die beim Herausnehmen sich von selbst entzündete und wieder zu Oxyd verbrannte. Das Gewicht war sich gleich geblieben. Mosander zerlegte oxalsaures Ceroxydul bei nicht sehr hoher Temperatur, und behandelte das erhaltene schwarzgraue Pulver mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es hinterblieb ein in Säuren unlösliches Kohlencerium, das an der Luft erhitzt lebhaft zu Oxyd verglimmte. Dasselbe erhält man auch durch gelindes Glühen des weinsauren Oxydulsalzes. *Br.*

Cerchlorid, Ce_2Cl_6. Es entsteht durch Behandeln des Ceroxyds mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte. Die Auflösung ist rothgelb und entwickelt bei der geringsten Erwärmung Chlorgas. Durch längeres Kochen verwandelt sie sich vollständig in eine Lösung von Cerchlorür. *Br.*

Cerchlorür, $CeCl_2$. Cerium in Chlorgas erhitzt, verbrennt lebhaft. Man erhält das wasserfreie Salz durch Erhitzen des Cersulfurets in einem Strome von trocknem Chlorgas. Es verflüchtigt sich Chlorschwefel und das Cerchlorür bleibt als eine weifse poröse Masse zurück (Mosander). Oder man versetzt eine Cerchlorürlösung mit Salmiak, verdampft zur Trockne und erhitzt das Gemenge in einem verschlossenen Gefäfse, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Bei starkem Glühen schmilzt es ohne zu sublimiren, und zersetzt sich bei Luftzutritt unter Entwicklung von Chlor. Es entsteht ferner, unter Entbindung von Sauerstoffgas, beim heftigen Glühen von Ceroxyd in Chlorgas. Man erhält es dann in Form einer geschmolzenen, krystallinischen Masse, die jedoch, wenn nicht die Einwirkung des Chlors sehr lange fortgesetzt wurde, noch Oxyd beigemengt enthält. Leichter geschieht seine Bildung, wenn man ein Gemenge von Ceroxyd und Kohle in Chlorgas glüht. In beiden Fällen erhält man dabei, wiewohl nur in geringer Menge, ein gelblich weifses Sublimat, das mit Wasser eine trübe Auflösung giebt, und ein Oxychlorür zu seyn scheint (Br).

Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Erhitzung in Wasser;

Digitized by Google

die Lösung ist farblos. Im krystallisirten wasserhaltigen Zustande erhält man es durch Behandeln von Ceroxyd mit Chlorwasserstoffsäure in der Hitze und Abdampfen der Lösung zur Syrupconsistenz. Gewöhnlich bildet es treppenförmig gereihte, undeutliche Krystalle, und nur selten gelingt es, sie wohl ausgebildet zu erhalten. Sie zerfliefsen an der Luft, lösen sich mit blass rosenrother Farbe in ihrem gleichen Gewichte Wassers und in 3 bis 4 Theilen Alkohol; die Auflösung brennt mit grüner funkelnder Flamme. Versucht man das Wasser durch Erhitzen zu entfernen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein Oxychlorür zurück, das in Säuren unlöslich ist. Bei stärkerm Glühen wird auch dieses zersetzt, und der Rückstand ist reines Ceroxyd. *Br.*

Cercyanür, Cyancerium. Versetzt man die Lösung eines Ceroxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht ein schleimiger weifser Niederschlag von Cercyanür, der aber schnell unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure in Ceroxydul-Oxydhydrat übergeht. *Br.*

Cerfluorid, Ce_2F_6. Unlösliches gelbes Pulver. Es findet sich, wie es scheint, in Verbindung mit Ceroxyd und Cerfluorür, als gelbes, durchscheinendes Mineral theils im Granit bei Fahlun, theils im Cerit. *Br.*

Cerfluorür, CeF_2, ist ein unlösliches, weifses Pulver. Es wird nicht durch Kalium zersetzt (Mosander). *Br.*

Cerjodür, Jodcerium, CeJ_2. Die Auflösung des Ceroxyduls in Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Abdampfen durch Ausscheidung von Jod. Nach dem Glühen der trocknen Masse bleibt reines Ceroxyd. *Br.*

Cerkieselfluorür, Fluorsiliciumcerium. Die Cersalze werden nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt. *Br.*

Ceroxydul, CeO, ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden. Versetzt man eine Chlorceriumlösung mit kaustischen Alkalien, so entsteht ein schleimiger röthlichweifser Niederschlag von Ceroxydulhydrat, der beim Auswaschen und Trocknen an der Luft in ein Gemenge von Oxydul und Oxydhydrat übergeht (s. ferner Ceroxyduloxyd). *Br.*

Ceroxydul-Oxyd, $CeO + 4\,Ce_2O_3$ (Br.), bildet sich beim Glühen von Ceroxyd in Wasserstoffgas, so wie bei heftigem Glühen von oxalsaurem oder kohlensaurem Ceroxydul in verschlossenen Gefäfsen. Schon beim Erwärmen über der Flamme einer Spirituslampe verliert das Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas seine Farbe; aber der Gewichtsverlust ist so unbedeutend, dass er nicht durch die Waage nachweisbar ist. In starker Rothglühhitze dagegen wird es in ein citrongelbes Pulver verwandelt, dessen Gewichtsabnahme das angegebene Verhältniss ausweist. Verdünnte Säuren nehmen daraus das Oxydul auf mit Hinterlassung des Oxyds. Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Chlor. An offener Luft verbrennt es leicht zu Oxyd. *Br.*

Ceroxydulsalze. Sie sind theils farblos, theils haben sie einen Stich ins Rosenrothe, gleich den Manganoxydulsalzen. Diese Färbung ist ihnen eigenthümlich und rührt weder von Mangan noch von Kobalt her. Durch längeres Kochen der Lösungen tritt sie stärker hervor (Br.). Die löslichen schmecken süfs, hintennach zusammenziehend. Von den ihnen sehr ähnlichen Thorium- und Yttriumsalzen unterschei-

Digitized by Google

den sie sich dadurch, dass das aus ihren Lösungen durch kaustisches Kali gefällte Hydrat an der Luft gelb und beim Glühen zimmetbraun wird. Die neutralen Ceroxydulsalze röthen das Lackmuspapier. Ihre Lösungen werden gefällt durch kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure, chromsaure, arseniksaure, bernsteinsaure und selbst ameisensaure Alkalien. Kaliumeisencyanür erzeugt einen weifsen Niederschlag. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht; Ammoniumsulfhydrat fällt daraus Ceroxydulhydrat. Am characteristischsten ist ihre Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali, wenn es darin aufgelöst wird, einen weifsen, pulverigen Niederschlag von schwefelsaurem Ceroxydulkali zu geben, welcher in Wasser sehr schwer, in schwefelsaurer Kalilösung ganz unlöslich ist. Die Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls trübt sich beim Kochen und setzt ein Salz mit anderm Wassergehalt ab, welches sich nur äufserst langsam in kaltem Wasser löst. *Br.*

Ceroxyd, (Klaproth's Ochroiterde, v. ωχρος, bräunlichgelb) Ce_2O_3.

Als Material zur Darstellung des Ceroxyds dient der Cerit (s. dies.). Man kann ihn mit Salzsäure oder Königswasser zersetzen, allein dies geschieht nur dann vollständig, wenn er höchst fein gerieben ist. Leichter wird die Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt. Das Mineralpulver erhitzt sich damit sehr stark und bildet, wenn man keinen zu grofsen Säureüberschuss genommen hat, nach wenigen Minuten eine fast trockne Masse, die man nun mit Wasser auszieht. Um aus der schwefelsauren Lösung das Ceroxyd abzuscheiden, sättigt man dieselbe, gleichviel ob sie sauer oder neutral ist, ohne Anwendung von Wärme mit schwefelsaurem Kali, wodurch alles Cerium und Lanthan als sehr schwerlösliche Doppelsalze gefällt werden. Man stellt zu diesem Endzweck Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali so in die Flüssigkeit, dass sie noch über die Oberfläche derselben hinausragen. Das Doppelsalz wird nachher mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, worin es unlöslich ist, gewaschen und dann getrocknet (Berzelius). Mit schwefelsaurem Natron liefert das Ceroxydul eine entsprechende Verbindung; indess ist zur gänzlichen Abscheidung derselben Siedhitze erforderlich, wobei dann eine Verunreinigung des Niederschlags durch Eisen nicht vermieden werden kann (Br.). Das Kalidoppelsalz wird nun entweder durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge zerlegt, oder da man auf diese Weise nur sehr schwierig ein schwefelsäurefreies Ceroxyd erhält, mit seinem dreifachen Gewichte kohlensauren Natrons geschmolzen und die Masse dann mit heifsem Wasser ausgelaugt; das ausgewaschene Oxyduloxyd ist immer frei von Schwefelsäure, dagegen wird es jetzt nur nach anhaltendem Kochen von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es ist daher besser, das Doppelsalz mit Kohle heftig zu glühen, das gebildete Schwefelkalium durch Auswaschen zu entfernen und das mit der überschüssigen Kohle gemengte Cersulfuret in verdünnter Salpetersäure zu lösen. Die Lösung, welche noch alles Lanthan enthält, wird zur Trockne verdunstet und das Salz durch Glühen zersetzt. Das zurückbleibende Oxyd wird zerrieben und 24 Stunden lang mit Wasser digerirt, dem man ungefähr 2 Proc. Salpetersäure zugemischt hat. Hierdurch wird alles Lanthan ausgezogen, ohne dass Ceroxyd aufgelöst wird. Die Lanthanlösung muss noch sauer reagiren, zum Beweis, dass Säure genug zum Ausziehen vorhanden war. Das Ceroxyd wird dann abfiltrirt und ausgewaschen (Berzelius).

Digitized by Google

Das Ceroxyd kann ebenso wie aus dem salpetersauren Salze, durch Glühen des Ceroxydul-Oxydhydrats, des oxalsauren, kohlensauren, ameisensauren und anderer pflanzensaurer Salze bei Luftzutritt erhalten werden. Seine Farbe wechselt je nach der Darstellungsweise vom Hellzimmtbraunen bis ins Dunkelbraune. Von concentrirter Salpetersäure wird es selbst in der Wärme nur schwierig aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit beinahe bis zum Kochen, indem sie es in ein leichtlösliches, gelbes Oxydsalz verwandelt. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äufsern Flamme mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, wird das Oxyd zu einer tiefrothen Perle aufgelöst, deren Farbe beim Erkalten abnimmt oder ganz verschwindet. In der innern Flamme wird das Glas farblos. Werden klare Perlen von Ceroxyd mit Borax und Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Dieses Verhalten unterscheidet das Ceroxyd hinlänglich von der Thor- und Yttererde *Br.*

Ceroxydhydrat wird erhalten durch Fällen einer Ceroxydlösung mittelst kaustischem Kali. Ammoniak erzeugt basische Salze. Schleimige hellgelbe Materie, nach dem Trocknen dunkelgelb. Wird weder auf nassem noch auf trocknem Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst; dagegen nehmen kohlensaure Alkalien, besonders kohlensaures Ammoniak, kleine Mengen davon auf. Es zersetzt im Kochen die Ammoniaksalze. *Br.*

Ceroxydsalze. Sie sind orangegelb und zeichnen sich wie die Oxydulsalze durch einen säuerlichsüfsen Geschmack aus. Mit schwefelsaurem Kali geben sie einen lebhaft orangegelben Niederschlag, der ein schwerlösliches Doppelsalz ist. Durch Chlorwasserstoffsäure werden sie in der Hitze unter Entwicklung von Chlor zu Oxydulsalzen reducirt. Ammoniumsulfhydrat fällt sie weifs. *Br.*

Cerseleniet, Selencerium, CeSe, entsteht durch Erhitzen von selenigsaurem Ceroxydul in Wasserstoffgas. Braunrothes, an feuchter Luft sich zersetzendes Pulver (lanthanhaltig. — Mosander). *Br.*

Cersulfuret, Schwefelcerium, CeS. Cerium in Schwefelgas erhitzt, entzündet sich. Man erhält das Schwefelcerium entweder durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen, oder durch Schmelzen desselben mit Fünffach-Schwefelnatrium (1 Thl. auf 3 Thle.), und Auslaugen der Masse. Im ersten Falle stellt das lanthanhaltige ein mennigrothes, zartes Pulver, das lanthanfreie, ein hell rothbraunes Pulver dar, das sich in verdünnten Säuren leicht und unter Schwefelwasserstoffentwicklung auflöst. Das durch Hepar gebildete ist lebhaft gelb und besteht aus sehr kleinen glänzenden, dem Musivgold ähnlichen Krystallschüppchen, die sich unter dem Mikroskop durchscheinend zeigen, übrigens ebenfalls nur CeS sind. — Das Schwefelcerium verändert sich nicht an feuchter Luft. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas oder einem andern, nicht zersetzend wirkenden Gase geht seine Farbe, gleichwie die des Quecksilberoxyds momentan in Schwarz über. An der Luft erhitzt entwickelt es schweflige Säure und hinterlässt ein ziegelrothes, basisch schwefelsaures Salz.

Ein Ceriumoxysulfuret wird erhalten durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelwasserstoffgas. Grünliches, in Säuren unter Abscheidung von Schwefel sich auflösendes Pulver (Mosander). *Br.*

Cerolith, Kerolith, ein derbes, fettglänzendes, grünlichgelbes

Mineral aus dem Serpentin Sachsens und Schlesiens. Scheint 3 MgO, 2 SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 15 aq. zu seyn. *R.*

Ceroxylin (Palmwachsharz). Formel: $C_{20}H_{32} + O$.

Zusammensetzung (Boussingault):

		Berechnet.	Gefunden.
20 At.	Kohlenstoff	1528,70 ... 83,61 ...	83,1
32 »	Wasserstoff	199,67 ... 10,91 ...	11,5
1 »	Sauerstoff	100,00 ... 5,47 ...	5,4
		1828,37 ... 100,00 ...	100,00

Das Ceroxylin ist von Bonastre aus dem Palmwachs dargestellt worden, welches ein Gemenge dieses Harzes mit gewöhnlichem Wachs ist (s. d.). Man erhält es, wenn das Palmwachs in kochendem Alkohol aufgelöst wird, worauf sich nach dem Erkalten das Wachs abscheidet. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten zuerst wachshaltiges, später reines Ceroxylin, welches in weifsen, krystallinischen, feinen Härchen anschiefst. In der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge einer äufserst bittern Substanz, welche nach der Vermuthung von Boussingault das Salz einer unbekannten Pflanzenbase ist.

Das Ceroxylin ist farblos krystallinisch und schmilzt bei einer 100° übersteigenden Temperatur, indem es eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Beim Erstarren zerspringt es nach allen Richtungen. Es ist in Alkohol, namentlich in der Wärme, löslich, so wie auch in Aether und ätherischen Oelen. In seinen chemischen Eigenschaften nähert es sich den Unterharzen von Bonastre und seine Zusammensetzung ist dieselbe, die Rose für das Elemiharz gefunden hat (*Annal d. Chim. et d. Phys. Mai* 1835. *p.* 19 — 24.), *S.*

Cerosin, *Cerosie*. Formel: $C_{48}H_{100}O_2 = C_{48}H_{96}, H_4O_2$.

Zusammensetzung (Dumas):

		Berechnet.	Gefunden.
48 At.	Kohlenstoff.	3668,88 .. 81,66 ..	81,4
100 »	Wasserstoff	623,97 .. 13,88 ..	14,2
2 »	Sauerstoff .	200,00 .. 4,46 ..	4,4
1 »	Cerosin =	4492,85 . 100,00 .	100,0

Auf der Oberfläche des violetten und anderer Zuckerrohrarten scheidet sich eine weifse oder graugrüne, wachsartige Materie ab, die entweder durch Abschaben oder beim Erhitzen des Saftes zum Sieden, wo sie sich mit dem Schaume oben abscheidet, gesammelt werden kann. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Das Cerosin bildet feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht beflecken, zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu einem weifsen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 82° C., wird bei 80° wieder fest, von 0,961 specif. Gew. bei 10°, geruchlos, erleidet durch Kochen mit Kali keine Veränderung und verändert sich nicht an der Luft. Es ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, völlig löslich in kochendem, damit beim Erkalten eine opodeldockähnliche Masse bildend. Unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heifsem Aether. (Avequin.) *Wl.*

Ceten, *cetène*. — Zersetzungsproduct des Aethals durch wasserfreie Phosphorsäure.

Formel: $C_{32}H_{64}$.

Digitized by Google

Zusammensetzung (Dumas und Peligot).

		In 100 Thln.
32 At. Kohlenstoff	2445,92	85,96
64 » Wasserstoff	399,34	14,04
1 At. Ceten	= 2845,26	100,00

oder in Volumen:

8 Vol. Kohlenstoff	= 6,7423
16 » Wasserstoff	= 1,1008
1 Vol. Ceten	= 7,8431.

Unterwirft man Aethal mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, so geht Ceten über, welches in Folge einer Bildung und Entziehung von 2 At. Wasser entsteht.

Das Ceten ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, macht auf Papier Fettflecke, ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. Siedpunkt nahe bei 275°; das specif. Gew. des Dampfs wurde = 8,007 gefunden.

J. L.

Cetin, Wallrathfett. — In dem Wallrath und dem Oel des Delphinus globiceps enthalten.

Zur Darstellung des Cetins wird fein zerriebener Wallrath wiederholt mit siedendem Weingeist von 0,816 specif. Gew. behandelt, bis der von dem Rückstande abfiltrirte Weingeist nichts Oeliges mehr hinterlässt. Das ungelöste ist reines Cetin.

Aus der warmgesättigten Auflösung krystallisirt das Cetin in geschmack- und geruchlosen feinen weifsen Blättchen von Perlglanz; es schmilzt bei 49° (das aus Delphinöl bei 45°) und gesteht zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche fest, hart und weniger fett im Anfühlen ist, wie Wallrath. Bei 360° verflüchtigt sich das Cetin ohne Zersetzung. 100 Thle. siedender Weingeist von 0,821 specif. Gew. lösen 2,5 Cetin, welches sich beim Erkalten grofsentheils wieder absetzt; es ist leichter in Alkohol löslich, in Aether in der Wärme zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wird; es ist in Holzgeist, Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Der trocknen Destillation unterworfen, erhält man unter partieller Zersetzung Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas, ferner 90 Proc. einer bei 23,5° schmelzbaren Masse, die neben unzersetztem Cetin, Cetylsäure und Ceten, aber kein Aethal enthält. In der Retorte bleibt etwas Kohle (Smith). — Nach den Angaben von Bussy und Lecanu findet sich unter den Producten der trockenen Destillation des Wallraths, neben unzersetztem Cetin, Oel- und Margarinsäure, welche letztere auch nach Chevreul bei der Verseifung des Cetins mittelst ätzender Alkalien auftreten sollen. Chevreul erhielt bei der Verseifung des Cetins 40,6 Proc. Cetyloxydhydrat und 60,96 Proc. einer bei 43 — 44° schmelzenden Masse, welche Chevreul, auf diesen Schmelzpunkt gestützt, als ein Gemenge von 31,6 Margarinsäure und 29,3 Oelsäure hielt, und Dumas nahm auf diesen Grund und auf die Analyse des Cetins von Chevreul gestützt an, dass letzteres aus 2 At. Margarinsäure 1 At. Oelsäure und 3 At. Cetyloxyd (3 $C_{32}H_{66}O$) zusammengesetzt sey.

Nach den neueren Untersuchungen von Smith (*Annal. d. Chem.*

Digitized by Google

und Pharm. Bd. XLII.) ist die Zusammensetzung des mehrmals umkrystallisirten Wallraths folgende:

		berechnet.	gefunden.		Chevreul.
64 At. Kohlenstoff	4854,40	80,18	80,70	81,08	81,6
128 » Wasserstoff	798,69	13,22	13,23	13,21	12,8
4 » Sauerstoff	400,00	6,60	6,07	5,71	5,6
1 At. Wallrath =	6053,09	100,00	100,00	100,00	100,0

Er enthält hiernach die Elemente von 1 At. Cetylsäure mit 1 At. Cetyloxyd (Aethal): $C_{32}H_{62}O_3 + C_{32}H_{66}O = C_{64}H_{128}O_4$, von denen es wahrscheinlich ist, dass sie erst bei seiner Zersetzung durch kaustische Alkalien entstehen; bei der trockenen Destillation zerfiele er in 1 At. Cetylsäurehydrat und 1 At. Ceten; $C_{32}H_{64}O_4 + C_{32}H_{64} = C_{64}H_{128}O_4$. Smith hat nachgewiesen, dass diese Zersetzungsprocesse in der That so vor sich gehen, indem bei der Einwirkung von gepulvertem Kalihydrat auf Wallrath, bei einer Temperatur von 100 — 110°, keine anderen Producte als Cetylsäure und Aethal entstehen. Die leichtere Schmelzbarkeit der von Chevreul erhaltenen fetten Säuren rührt nach Smith von einer Beimischung des im Wallrath immer enthaltenen flüssigen Oeles her. — Bei der vollständigen Oxydation des Wallraths durch concentrirte Salpetersäure entsteht, neben anderen, nicht weiter untersuchten Säuren, Adipinsäure, aber keine Korksäure (Smith), und bei der Destillation keine Fettsäure. Enthielte der Wallrath in der That Margarinsäure, so müsste man unter seinen Oxydationsproducten Korksäure, und bei einem Gehalt von Oelsäure in der trocknen Destillation nothwendig die Bildung von Fettsäure erwarten. *WL.*

Cetrarin, bitterer Stoff des isländischen Mooses (*Cetraria islandica*); von Berzelius dargestellt.

Die Zusammensetzung des Cetrarins ist nicht ausgemittelt. Aus seiner Verbindung mit Silberoxyd leitete Herberger ein Atomgewicht gleich 13972,68 (?) für dasselbe ab.

Zur Darstellung des Cetrarins wird isländisches Moos durch Kochen mit Alkohol so lange ausgezogen, als letzterer noch einen bittern Geschmack annimmt. Aus dem Auszuge entfernt man den gröfsten Theil des Alkohols durch die Destillation, worauf sich das Cetrarin aus der rückständigen Flüssigkeit in Körnern absetzt. Die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten noch etwas Cetrarin. Das unreine Product wird ausgepresst, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier wohl gedrückt, noch feucht zerbröckelt und mit Aether oder mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. in einem kleinen Verdrängungsapparate abgewaschen, wodurch etwas Chlorophyll entfernt wird. Die Abwaschflüssigkeit liefert beim stärkern Erkälten etwas Cetrarin, welches sie aufgelöst hatte. Dasselbe stellt nach dem Abwaschen ein weifses, leichtes Pulver dar, welches nochmals in 200 Theilen siedenden, absoluten Alkohols aufgelöst wird, aus dem es sich beim Erkalten in dendritischen, aus Körnern zusammengehäuften Massen absetzt. Eine kleine Menge von Cetrarin, die in dem Alkohol gelöst bleibt, wird nach dem Abdestilliren desselben in weniger reinem Zustande gewonnen. Nach Berzelius liefert das isländische Moos 3 Proc. Cetrarin.

Nach dem folgenden Verfahren von Rigatelli wird das Cetrarin weniger rein zum pharmaceutischen Gebrauche erhalten. Man kocht

Digitized by Google

1 Theil des feinzerstofsenen isländischen Mooses eine halbe Stunde lang mit Alkohol von 0,90, presst aus, filtrirt und behandelt den Rückstand mit zwei Theilen kalten Wassers. Beide Auszüge werden vermischt, auf je ein Pfund des Mooses 7 Drachmen concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt und das Ganze mit 18 Theilen Wasser verdünnt. Das sich ausscheidende Cetrarin wird auf einem Filter mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen. In krystallinischen Körnern soll es sich ausscheiden, wenn man es in 24 Theilen kochenden Alkohols auflöst, dann mit 54 Theilen kochenden Wassers verdünnt und hierauf $\frac{1}{3}$ concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und langsam erkalten lässt. Dieses Verfahren lieferte auf ein Pfund Moos $2\frac{1}{2}$ Drachmen Cetrarin, welches etwas Gyps aus den Kalkerdesalzen des Mooses enthält und, wie oben angegeben wurde, vollkommen rein erhalten werden kann.

Das reine Cetrarin erscheint als ein vollkommen weifses, der Magnesia ähnliches Pulver, oder als ein dendritisches Haufwerk kleiner Kügelchen, die selbst unter dem Mikroskop nicht krystallinisch sich darstellen. Etwas gepresst zeigt es einen Seidenglanz; es färbt stark ab. An der Luft ist es beständig; es ist geruchlos; seine alkoholische Auflösung schmeckt rein und höchst intensiv bitter. In Wasser sinkt es nach einiger Zeit unter. Das Cetrarin ist nicht schmelzbar; bei 125° wird es braun, bei 160° schwarz, bei 200° zersetzt es sich vollständig, unter Entwicklung eines rothgelblichen, sauer reagirenden Oeles und Hinterlassung einer aufgeblähten, vollkommen verbrennlichen Kohle.

Das Cetrarin ist in kaltem und kochendem Wasser kaum auflöslich. Am leichtesten wird es von absolutem Alkohol aufgelöst; 100 Theile desselben nehmen davon 1,70 in der Siedhitze und 0,28 bei 14° auf. Alkohol von 0,83 löst kochend 0,44, bei 25° nur 0,28 und bei 14° nur 0,04 Procent auf. 100 Theile absoluten Aethers lösen davon 0,93 in der Siedhitze und 0,57 bei 14°; gewöhnlicher Aether 0,87 in der Siedhitze und 0,50 bei 14°. In ätherischen Oelen sind davon Spuren, in fetten Oelen nichts löslich. Die Auflösungen des Cetrarins verhalten sich gegen Reagenzpapiere vollkommen neutral.

Wenn Cetrarin anhaltend mit Wasser gekocht wird, so verändert sich sowohl der aufgelöste als der unaufgelöste Theil desselben, indem es eine gelbe, und am Ende braune Färbung, gleich wie Extractabsatz, erhält. Von verdünnten Mineralsäuren wird das Cetrarin in flockiger Form, jedoch nicht vollständig, niedergeschlagen. Gallussäure und Gerbsäure bringen in seiner Auflösung keine Veränderung hervor.

Das trockne Cetrarin wird von Chlor, Jod und Brom nicht verändert. Die concentrirten Mineralsäuren äufsern eigenthümliche Einwirkungen auf dasselbe. Von Schwefelsäure wird es gelb, braun, rothbraun und endlich dunkelblutroth gefärbt. Die Lösung wird durch Wasser vollständig gefällt und der Niederschlag besitzt die Eigenschaften des Ulmins. Phosphorsäure bewirkt in der Wärme allmälig ein ähnliches Endresultat. Salpetersäure verwandelt das Cetrarin unter Entwicklung von salpetriger Säure in gelbbräunliches Harz und Oxalsäure.

Die concentrirte Salzsäure verwandelt das Cetrarin bei gelinder Wärme in eine blaue Substanz, Cetrarinblau, welche bei dem Trocknen eine hellblaue Farbe erhält. Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol wenig löslich; seine Auflösung schmeckt bitter. Von Alkalien wird er schnell in Ulmin verwandelt, von Schwefelsäure mit dunkelblutrother Farbe aufgelöst, von Salpetersäure schön carminroth gefärbt und dann

mit gelber Farbe gelöst. Diese Auflösungen liefern, wenn sie sogleich mit Wasser verdünnt werden, den Farbstoff fast unverändert wieder. Chlorwasserstoffgas erzeugt, auch selbst in der Wärme, diese blaue Substanz nicht aus dem Ulmin.

Das Cetrarin verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden. Von überschüssigem kaustischen Alkali wird es ähnlich, wie von Schwefelsäure, in eine braune Substanz verwandelt. Eine neutrale Verbindung mit Alkali erhält man, wenn in dessen Auflösung möglichst viel Cetrarin getragen wird, worauf man die Verbindung durch eine verdünnte Säure niederschlägt. Die auf diese Weise erhaltene Ammoniakverbindung lässt sich durch wiederholtes Auflösen in Alkohol rein und fast krystallinisch erhalten. Ihre Auflösung schmeckt bitter und verhält sich gegen Metallsalze wie die des reinen Cetrarins.

Die Auflösung des Cetrarins fällt die Eisensalze dunkelroth, die Kupfersalze grün und die Blei- und Silbersalze mit weifser Farbe. Es bringt ferner mehr oder weniger starke und gefärbte Niederschläge hervor mit den Salzen von Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Quecksilberoxyd und Manganoxydul. Goldlösung wird davon schwarz, Platinlösung lilafarben niedergeschlagen, beides erst nach mehren Stunden. Mit Quecksilberoxydsalzen, Kaliumeisencyanür und -Cyanid erzeugt es keinen Niederschlag. Seine Verbindung mit Silber besteht aus 10,388 Silber und 89,611 Cetrarin. Die vorstehenden Beobachtungen sind von Herberger (*Ann. d. Pharm. Bd. XXI. p.* 137).

Rigatelli, welcher das Cetrarin ebenfalls darstellte und Salino antifebbrile oder Lichen amarissimo nannte, giebt an, dass es in Italien mit günstigem Erfolge gegen das Wechselfieber angewendet werde. *S.*

Cetyl, *cetyle.* Symb. Ct. — Formel: $C_{32}H_{66}$. — Mit Cetyl bezeichnen wir ein, nach obiger Formel zusammengesetztes hypothetisches Radical, ähnlich dem Aethyl. — Mit 1 At. Sauerstoff bildet das Cetyl das Cetyloxyd. Das dem Alkohol entsprechende Hydrat dieses Oxyds ist das von Chevreul entdeckte Aethal. Die chemische Natur des Aethals, so wie seine dem Alkohol ähnliche Constitution wurde von Chevreul zuerst erkannt und sein Name aus den ersten Silben von Aether und Alkohol abgeleitet. Die Untersuchungen von Dumas und Peligot haben die Richtigkeit von Chevreul's Ansicht aufser Zweifel gesetzt; sie stellten das Cetylchlorür und das doppelt schwefelsaure Cetyloxyd dar und Smith gab eine rationelle Formel über die Zusammensetzung des Wallraths, des einzigen Körpers, in welchem man das Cetyloxyd bis jetzt angetroffen hat. *J. L.*

Cetylchlorür, *chlorure de cetyle.*

Formel: $C_{32}H_{66}Cl_2 = Ct\,Cl_2$.

Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

		In 100 Thln. Berechnet.	Gefunden.	
32 At.	Kohlenstoff.	2445,92	74,1	74,3 . . . 73,67
66 »	Wasserstoff	411,82	12,4	12,2 . . . 12,32
2 »	Chlor	442,65	13,5	12,5 . . . 13,70
1 At.	Cetylchlorür =	3300,39	100,0	99,0 . . . 99,69

Digitized by Google

Gleiche Volumtheile Aethal und Phosphorchlorid, P_2Cl_{10}, in einer Retorte gemengt, entwickeln unter starker Erhitzung und Schmelzung eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, bei weiterer Erwärmung destillirt Phosphorchlorür, Phosphorchlorid und zuletzt Cetylchlorür in der Form eines ölartigen Liquidums über, was sich durch Behandlung mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser von den Chloriden des Phosphors, obwohl schwierig befreien lässt. In der Retorte bleibt Phosphorsäure und phosphorsaures Cetyloxyd zurück. Es ist zweckmäfsig, das erhaltene Cetylchlorür einer zweiten Behandlung mit Phosphorchlorid zu unterwerfen, um einer Abwesenheit von beigemischtem Aethal gewiss zu seyn. — Die Eigenschaften des Cetylchlorürs sind von Dumas und Peligot nicht näher angegeben worden. *J. L.*

Cetyloxydhydrat, Aethal. Formel: $C_{32}H_{66}O + aq. = CtO + aq.$

Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

			In 100 Thln.
32 At.	Kohlenstoff . . .	2445,92	82,69
66 »	Wasserstoff. . .	411,82	13,93
1 »	Sauerstoff	100,00	3,38
1 »	Cetyloxyd . . . =	2957,74 =	96,34
1 »	Wasser . . . . =	112,48 =	3,66
1 At.	Cetyloxydhydrat =	3070,22	100,00

Geschichte und Darstellung nach Chevreul s. Aethal Thl. I. S. 104.

Nach Dumas und Peligot setzt man, zur Darstellung des Aethals, geschmolzenem Wallrath Kalihydrat in grobem Pulver unter beständigem Umrühren zu, wo die Verbindung leicht und schnell und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Sobald die Masse vollkommen fest geworden ist, behandelt man sie zuerst mit Wasser und zersetzt die gebildeten Seifen durch überschüssige, verdünnte, kochende Salzsäure; die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende ölartige Schicht wird mit Kalihydrat zum zweitenmale wie oben behandelt, wodurch der Rest des unzersetzt gebliebenen Wallraths vollkommen verseift wird. Man behandelt die Masse aufs Neue mit Wasser und kochender Salzsäure und digerirt nun das Gemenge von Cetylsäure und Aethal mit Kalkmilch; es entsteht ein Gemenge von Aethal mit cetylsaurem Kalk, welches, nach dem Austrocknen, an kalten Alkohol das Aethal abgiebt.

Das Aethal ist eine weifse, feste, krystallinische Masse, welche über 48° schmilzt, bei 48° erstarrt, beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, aus der heifsen Auflösung in Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt. Es verdampft leicht für sich oder mit Wasserdämpfen, destillirt unzersetzt, ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, löst sich nicht in Wasser, lässt sich im geschmolzenen Zustande mit warmem Alkohol in allen Verhältnissen mischen und ist leicht löslich in Aether. Es wird durch Salpetersäure zersetzt, bildet in gelinder Wärme mit concentrirter Schwefelsäure saures, schwefelsaures Cetyloxyd und geht, im reinen Zustande, mit Alkalien keine Verbindung ein. *J. L.*

Cetyloxyd-Kali, schwefelsaures. Formel: $2\,SO_3$, $C_{32}H_{66}O$, KO.

Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

		In 100 Thln. berechnet.	gefunden.
1 At.	schwefelsaures Kali	1091,08 . . . 23,9 . .	24,0
1 »	Schwefelsäure	501,16 . . . 11,0 . .	11,7
32 »	Kohlenstoff	2445,92 . . . 53,7 . .	53,1
66 »	Wasserstoff	411,82 . . . 9,0 . .	9,1
1 »	Sauerstoff	100,00 . . . 2,4 . .	2,1
1 At.	schwefels. Cetyloxyd-Kali =	4549,98 . . 100,0 .	100,0

Aethal und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich mit einander, bei gelinder Erwärmung im Wasserbade. Wird die erhaltene Verbindung in Alkohol gelöst, und eine Auflösung von Kalihydrat in Alhohol bis zur Neutralisation zugesetzt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, schwefelsaures Cetyloxydkali und freies Aethal bleiben gelöst. Die bei der Verdampfung des Alkohols erhaltenen Krystalle liefern nach mehrmaliger Krystallisation, mit Aether ausgewaschen, welcher das Aethal löst, reines schwefelsaures Cetyloxyd-Kali, in dünnen, vollkommen weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen. Aufser der Zusammensetzung sind von diesem Salze keine näheren Eigenschaften bekannt. *J. L.*

Cetylsäure, Aethalsäure, *acide cetylique, acide aethalique.* Symb. $\overline{Cet}$. — Entdeckt von Dumas und Stafs als Zersetzungsproduct des Aethals durch Kalihydrat; sie entsteht ferner bei Behandlung des bei 100 — 110° geschmolzenen Wallraths mit demselben Körper (Smith) und macht einen Bestandtheil des japanischen Wachses aus, in dem sie an Glyceryloxyd gebunden ist (Meyer).

Formel: $C_{32}H_{62}O_3 + aq.$

Zusammensetzung (Dumas und Stafs):

32 At.	Kohlenstoff	2445,92 . . .	75,37
64 »	Wasserstoff	399,34 . . .	12,30
4 »	Sauerstoff	400,00 . . .	12,33
1 At.	Cetylsäure	3245,26 . . .	100,00

Bildung. Die empirische Formel des Cetyloxydhydrats ist $C_{32}H_{68}O_2$, die des Hydrats der Cetylsäure $C_{32}H_{64}O_4$. Bei der Bildung der letztern sind demnach 2 Aeq. Wasserstoff des Cetyloxydhydrats ausgetreten und ersetzt in der Cetylsäure durch 2 Aeq. Sauerstoff; der letztere stammt von dem Wasser des Kalihydrats und es müssen demnach 4 Aeq. Wasserstoff (2 aus dem Cetyloxydhydrat und 2 aus dem zersetzten Wasser) frei werden.

Wenn man 1 Thl. Cetyloxydhydrat (Aethal) mit 6 Thln eines vorher geglühten Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gepulvertem Kalk, bei einer Temperatur von 210 — 220° erhält, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas und es entsteht Cetylsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Bei Zusatz von Wasser löst sich cetylsaures Kali, nebst etwas Cetyloxydhydrat, auf. Die Auflösung versetzt man im concentrirten Zustande mit Kochsalz, wo sich cetylsaures Alkali, in Gesalt einer festwerdenden Seife abscheidet; sie wird wiederholt in Wasser gelöst und ausgesalzen, bis die wässrige Flüssigkeit nicht mehr ge-

Digitized by Google

färbt ist. Die erhaltene Seife wird zuletzt in reinem Wasser gelöst, die Auflösung mit einem Barytsalz gefällt, der erhaltene Niederschlag getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen, wo sich das beigemischte Aethal löst. Aus der rückständigen Barytverbindung scheidet man die Säure, durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure. Durch Auflösung in Aether wird sie rein erhalten. — Auf ganz gleiche Weise gewinnt man die Cetylsäure aus dem bei der Bereitung des Aethals erhaltenen cetylsauren Kalk (Smith).

Die Cetylsäure ist fest, farb- und geruchlos, leichter als Wasser; sie gesteht im geschmolzenen Zustande bei 55° in glänzenden strahlig vereinigten Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Aether; sie destillirt ohne Rückstand.

Cetylsaures Kali, $\overline{Cet}$, KO; (Dumas und Stafs.) — Dieses Salz ist weifs, perlmutterglänzend, seine concentrirte Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von viel Wasser zersetzt; es löst sich nicht in Aether.

Cetylsaures Natron krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden Blättern.

Cetylsaures Silberoxyd ist weifs, unveränderlich bei Lichtabschluss und bei 100°; es enthält 31,79 Proc. Oxyd. *J. L.*

Cevadin s. Hordein.

Ceylanit. Synonym mit Pleonast, einer Abänderung von Spinell.

Chabasit, ein zur Familie der Zeolithe gehöriges, in Formen des 3- und 3gliedrigen Systems (herrschend ein Rhomboëder mit einem Endkantenwinkel von 94° 46′) krystallisirendes Mineral, dessen specif. Gew. = 2,0 bis 2,1, gewöhnlich farblos. Es findet sich vorzugsweise in Blasenräumen von Basalt und Phonolith. Die Zusammensetzung der meisten Chabasite lässt sich durch $[3\,(CaO, NaO, KO)\,.\,2SiO_3] + 3\,(Al_2O_3\,.\,2SiO_3) + 18$ aq. ausdrücken, während einige, durch einen etwas gröfsern Kieselsäuregehalt ausgezeichnet, besser der Formel $(CaO, NaO, KO)\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3 + 6$ aq. entsprechen. *R.*

Chalcedon heifsen gewisse Quarzabänderungen, welche vorzugsweise in kugeligen, traubigen, stalaktitischen Gestalten, von den verschiedensten Farben vorkommen, und als Ausfüllung der Blasenräume gewisser Mandelsteine, z. B. derer von Island, den Faröern, besonders charakteristisch sind. *R.*

Chaerophyllin. Destillirt man die Samen von *Chaerophyllum bulbosum* mit Wasser und Kalilauge, behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so bleibt nach dem Verdunsten dieser Auflösung ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt und beim Schmelzen verkohlt. (Polstorf.) *Wl.*

Chalcolith s. Uranit.

Chalilith, ein derbes zeolithartiges Fossil aus der Grafschaft Antrim in Irland, welches nach einer Analyse von Thomson die Bestandtheile des Thomsonits enthält. *R.*

Chamaeleon minerale ist in den Zeiten, wo wunderliche und pomphafte Namen ein wesentlicher Theil der Chemie waren, eine Verbindung von Mangansäure mit Kali genannt worden. Man stellte dieselbe gewöhnlich dar, indem 1 Theil feinzerriebener Braunstein mit 3

Digitized by Google

Theilen Salpeter so lange gelinde geglüht wurde, bis die anfangs schmelzende Masse wieder fest und bröcklich wurde und eine ins Wasser geworfene Probe sich mit tief dunkelgrüner Farbe auflöst, welche bald durch alle Abstufungen in Violett und Roth übergeht. (S. mangansaures und übermangansaures Kali.) *S.*

Chamoisit, ein dichtes, grünlichgraues Mineral von Chamoisin in Frankreich, welches ein wasserhaltiges Silicat von Eisenoxydul und Thonerde ist; wahrscheinlich ist es nur ein Gemenge. *R.*

Champagner, moussirender, kohlensäurehaltiger Wein, der in Frankreich in der Champagne bereitet wird. Das Verfahren ist hierbei ein eigenthümliches. Zur Erzielung eines Products von vorzüglicher Güte werden die Beeren (weifse oder rothe, oder beide gemischt) mit vieler Sorgfalt ausgelesen. Der Most wird erst nach 6 bis 15 Stunden, bei Anfang der Gährung, klar auf die Fässer gebracht. Gegen Weihnachten wird er abgestochen, nach 4 Wochen abermals und zugleich mit Hausenblase geklärt und dies nochmals wiederholt. Im März wird der junge Wein auf sehr starke Flaschen gebracht, indem man sie bis auf $1^1/_2$ oder 2 Zoll Höhe unter dem Pfropfen füllt und diesen mit Bindfaden und Drath umbindet. Die Flaschen werden horizontal gelegt. Bei der in denselben sich entwickelnden Gährung zerspringen viele, in der Regel 6 bis 10 Procent. Dieser Process vollendet sich gegen September, wo alsdann die Flaschen 14 Tage lang auf die Köpfe gestellt und täglich sanft gerüttelt werden, wodurch der Absatz von der Gährung in dem Halse derselben sich ansammelt. Durch vorsichtiges Oeffnen der Pfropfen lässt man das Trübe herausbrausen, füllt mit gereinigtem Weine nach und verschliefst die Flasche aufs Neue, und macht sie zur Versendung fertig, indem man den Pfropf von Aufsen mit Pech oder mit Zinnfolie überzieht. In Jahren oder Gegenden, wo der Wein nur einen geringen Zuckergehalt hat, erhält derselbe vor der Gährung einen Zusatz von Zucker, indem man auf jede Flasche etwa einen Fingerhut voll Zuckersyrup (Liqueur genannt), füllt. Wein, der nach Russland bestimmt ist, erhält die Hälfte mehr Zucker. Dasselbe Verfahren beobachtet man bei der Bereitung moussirender Weine in Deutschland, wo in Gegenden, die süfse und wenig Weinsäure haltende Weine erzeugen, wie an der Mosel und in einigen Gegenden von Würtemberg (Efslingen) jährlich eine ungeheure Anzahl von Flaschen moussirenden Weines bereitet wird. Weniger geeignet hierzu ist der Rheinwein. Der weifse und rothe Champagner enthalten nach Fontenelle, dem Mafs nach, 11 bis 12 Proc. Weingeist von 0,935 = 42° Richter, oder 4,9 Proc. absoluten Alkohols. Die meisten deutschen und auch französischen moussirenden Weine sind gewöhnliche mit Zucker versüfste Weine, die man unter starkem Druck mit Kohlensäure nach einem ähnlichen Verfahren wie zur Darstellung der künstlichen moussirenden Mineralwasser gesättigt hat. *S.*

Champignons sind essbare Pilze aus dem Geschlechte *Agaricus*, (*A. campestris*, *A. edulis*), die mit anderen verwandten Arten leicht verwechselt werden. Der ächte Champignon hat einen etwa $^1/_2$ Zoll dicken und 1 bis 2 Zoll hohen, dichten, weifsen, mit unvollkommenem Ring besetzten Strunk, einen anfangs rundlichen, geschlossenen, etwa nussgrofsen, dann gewölbten, zuletzt ziemlich flachen Hut von 1 bis 3 Zoll Breite, der auf der Oberfläche weifs oder bräunlich und schuppig

Digitized by

ist. Die Lamellen stehen frei, sind bauchig gebogen, abwechselnd von ungleicher Länge, anfangs weifslich, dann schön rosenroth, zuletzt bräunlich und schwärzlich. Das Fleisch ist ziemlich dicht, der Geruch und Geschmack angenehm. Nach Vauquelin enthält der Champignon: braunes Fett, Osmazom (?), phosphorsaure, schwefelsaure und salzsaure Salze, Fungin. *S.*

Charmotte wird die aus feuerfestem Thon mit einem Zusatz von gebrannten Thonscherben gefertigte Masse genannt. Man zerkleinert durch Pochwerke oder Walzwerke die untauglich gewordenen Porzellan- oder Steingutkapselscherben, siebt sie durch und mengt das gröbliche Pulver in bestimmtem Verhältniss dem schwer schmelzbaren Thone bei, entweder vermittelst Durchtretens oder in der Thonknetmaschine. Verglaste Kapseln dürfen zu dem Pulver nicht genommen werden, da sie nicht gut binden und bei dem Formen der Masse den Arbeiter leicht verletzen. Diese Masse ist sehr wichtig für den Feuerbau, indem sie auch den höchsten Hitzegraden der Ofenfeuerung widersteht und höchstens an den Stellen verglast, wo sie unmittelbar mit Alkalien, mit der Asche in Berührung kommt. Man fertigt daraus Ziegelsteine, Charmottsteine, auch feuerfeste oder Porzellansteine genannt, Platten, Röhrensegmente, die Kapseln für Porzellan, Steingut etc, Tiegel, Beschläge für chemische und Tiegelöfen. Die Farbe solcher Fabricate ist gelblich weifs, ihre Härte nach dem Brennen ziemlich grofs und sie sind schlechtere Wärmeleiter, als gewöhnliche Ziegelsteine, also auch in dieser Beziehung bei Feuerungsanlagen vorzuziehen. *V.*

Chelerythrin. Organische Salzbase, enthalten in der Wurzel und den unreifen Früchten, weniger in den Blättern des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*). Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Zur Gewinnung des Chelerythrins zieht man die Schöllkraut-Wurzel oder auch die zur Darstellung der Chelidonsäure mit kohlensaurem Natron behandelte Pflanze mit Wasser aus, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden, fällt den Auszug mit Ammoniak und bringt den ausgewaschenen und gepressten Niederschlag in schwefelsäurehaltigen Alkohol. Dieser löst Chelerythrin und Chelidonin mit Harz und färbender Materie unter Zurücklassung von erdigen Materien und Salzen auf. Die Lösung wird mit etwas Wasser versetzt und dann der Weingeist abdestillirt. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit fällt man mit Ammoniak, süfst den Niederschlag aus und extrahirt ihn, nachdem man ihn möglichst rasch in gelinder Wärme getrocknet hat, mit Aether, welcher unter Zurücklassung des gröfsten Theils des Chelidonins das Chelerythrin auszieht. Beim Verdunsten der Aether-Lösung bleibt eine zähe, grünliche Masse zurück, aus der durch Behandeln mit etwas salzsäurehaltigem Wasser das Chelerythrin mit dem durch den Aether ausgezogenen Antheile des Chelidonins ausgezogen wird, während harzartige Materie zurückbleibt. Die rothe, salzsaure Lösung verdunstet man in gelinder Wärme zur Trockne, und wäscht den Rückstand mit Aether, welcher salzsaures Chelerythrin mit etwas salzsaurem Chelidonin ungelöst zurücklässt. Beide trennt man, indem man sie in einer möglichst kleinen Menge kalten Wassers auflöst, wobei Chelidonin-Salz ungelöst bleibt, die Lösung zur Trockne verdunstet, wieder mit kaltem Wasser behandelt, wobei wieder salzsaures Chelidonin sich ausscheidet, und dieses Verfahren wiederholt,

bis beim Auflösen nichts mehr ungelöst bleibt. Dann fällt man aus der Lösung mit Ammoniak das Chelerythrin, welches man durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung vollkommen rein erhält.

Auf dieselbe Weise kann das Chelerythrin aus dem ausgepressten Saft des Schöllkrauts bereitet werden, allein man erhält dann nur sehr wenig davon. Auch aus der trocknen Wurzel erhält man nur wenig, von 1 Pfd. nur wenige Gran. Das Chelerythrin bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als eine zähe klebrige Masse zurück, die nach und nach erhärtet, zerreiblich und glänzend wird; aus seiner Lösung in wasserfreiem Weingeist erhält man es beim freiwilligen Verdunsten derselben in warzigen Krystallgruppen. Aus seinen Salzlösungen durch Alkalien niedergeschlagen, erscheint es als graulich weifser, käsiger, nach dem Trocknen zerreiblicher Niederschlag. Sein Staub bewirkt heftiges Niesen und Schnupfen, seine weingeistige Lösung schmeckt brennend scharf. Es bräunt nicht Curcuma (ob die Lösung alkalisch reagirt, ist nicht angegeben). Bei + 65° erweicht es wie ein Harz ohne Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, seine weingeistige Lösung ist schwach gelb gefärbt. Seine Salze sind ausgezeichnet durch eine prächtig orangerothe Farbe; sie sind gröfstentheils löslich in Wasser, schwierig krystallisirbar, besitzen einen brennend scharfen Geschmack und wirken schon in geringer Gabe narcotisch.

Wenn man den ausgepressten Saft des Schöllkrauts zum Sieden erhitzt, so verliert er seine Schärfe; dieses scheint davon herzurühren, dass das Chelerythrin mit einer, im Schöllkraut enthaltenen, in Ammoniak mit brauner Farbe löslichen Materie von sauren Eigenschaften sich verbindet, welche Verbindung in Alkohol wie ein Harz sich auflöst, und aus ihrer Lösung in Säuren durch Alkalien unverändert gefällt wird. (*Annal. der Chemie und Pharm. XXIX.* 120.) *Schn.*

Chelidonin. Vegetabilische Salzbase, im Schöllkraut (*Chelidonium majus*) enthalten. Entdeckt von Probst.

Formel: $C_{40}H_{40}N_6O_6$ (Will). S. d. Art. Basen, organische, Thl. I. S. 708. Zur Darstellung des Chelidonins bedient man sich am besten der Wurzel des Schöllkrauts, worin es in gröfserer Menge, als in den Blättern enthalten ist. Man extrahirt die frische oder getrocknete Wurzel mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugemischt worden, fällt den Auszug mit Ammoniak und löst den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in schwefelsäurehaltigem Alkohol, wobei die durch das Ammoniak mit niedergeschlagenen Erden und Erdsalze zurückbleiben. Die weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, und dann der Alkohol davon abdestillirt. Die rückständige, nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, der sich ausscheidende Niederschlag möglichst rasch ausgewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, und dann mit Aether behandelt; der Aether zieht daraus das Chelerythrin mit einem Antheil Chelidonin aus, während die gröfsere Menge des letztern in dem ungelösten Rückstand bleibt. Letzterer wird nun in einer möglichst geringen Menge Wasser mit Zusatz von etwas Schwefelsäure aufgelöst, und der Lösung das doppelte Volumen concentrirter Salzsäure zugemischt, worauf nach einiger Zeit salzsaures Chelidonin als körnig krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet. Wenn sich die Menge desselben nicht mehr vergröfsert, wird er von der Flüssigkeit getrennt, mit wenigem kalten Wasser ausgewaschen, und zur Ausziehung der Salzsäure mit Ammoniak digerirt; dann löst man ihn wieder in etwas mit Schwefel-

säure versetztem Wasser auf, und unterwirft ihn zu vollkommener Reinigung mehrmals derselben Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak, wodurch er fast vollkommen farblos wird.

Nach dem Auswaschen wird er nun in starkem siedenden Alkohol, oder, da er eine beträchtliche Menge desselben zur Lösung erfordert, in concentrirter Essigsäure aufgelöst, worauf nach dem Erkalten und beim Verdunsten der Auflösung reines Chelidonin auskrystallisirt.

Durch ein ganz gleiches Verfahren kann das Chelidonin aus dem nach dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron bei der Darstellung der Chelidonsäure gebliebenen Rückstande bereitet werden. Auch aus dem ausgepressten Saft des frischen Krautes kann es, wiewohl weniger vortheilhaft, dargestellt werden. Man fällt den Saft mit Ammoniak, und zieht den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus; dieses muss so rasch wie möglich geschehen, weil der Niederschlag unter Verbreitung eines bockartigen Geruchs sich bald zu zersetzen anfängt. Die fernere Behandlung ist dann der oben angegebenen gleich.

Das Chelidonin krystallisirt aus seinen Auflösungen in farblosen, glasglänzenden Tafeln; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet es einen voluminösen käsigen, nach und nach körnig krystallinisch werdenden Niederschlag; nach dem Trocknen ist es ein zartes weifses Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem farblosen Liquidum. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol und in Aether; seine Lösungen schmecken stark und rein bitter; sie reagiren alkalisch.

Das an der Luft getrocknete Chelidonin enthält 4,82 Proc. oder 2 Atome Wasser, welches schon bei 100° vollständig weggeht (Will).

Das Chelidonin gehört zu den schwächeren Salzbasen. Seine Salze sind durchgehends krystallisirbar und löslich in Wasser, von saurer Reaction, die mit farblosen Säuren ungefärbt. Die Salze mit schwächeren, flüchtigen Säuren werden schon beim Verdunsten ihrer Lösungen zersetzt, so dass das Chelidonin isolirt zurückbleibt. Durch thierische Kohle wird es aus seinen Salzlösungen niedergeschlagen. Seine Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen schön gelben, später körnig werdenden Niederschlag, ein dem Platinsalmiak correspondirendes Doppelsalz, welches nach dem Glühen 17,60 Proc. metallisches Platin hinterliefs (Will). (*Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIX.* 113 und *XXXV.* 113.)

Ungefähr gleichzeitig mit Probst entdeckten auch Polex (*Archiv d. Pharm. XVI.* 77.) und Reuling (*Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIX.* 131.) das Chelidonin. Die von Letzterm, durch ein von dem eben erwähnten etwas abweichendes Verfahren dargestellte Substanz zeigte in den Eigenschaften einige Verschiedenheiten, die offenbar von noch beigemischtem Chelerythrin herrührten. Von seinem Chelidonin giebt er aufserdem an, dass es sich mit Wasser habe überdestilliren lassen. 5 Gran schwefelsaures Chelidonin, von ihm selbst innerlich genommen, zeigten, aufser dem kratzenden, scharfen Geschmack, keine Wirkung. Die giftige Wirkung der Pflanze hängt von dem Chelerythrin ab (Probst). *Schn.*

Chelidoninsalze. Das essigsaure Ch. ist leicht löslich und trocknet gummiartig ein. Das phosphorsaure Ch. ist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt vor der Zersetzung. Das salpetersaure Ch., mit sehr verdünnter Salpetersäure darzustellen, bildet ansehnliche Krystalle und ist so schwer löslich, dass verdünnte

Digitized by Google

Salpetersäure in dem schwefelsauren und phosphorsauren Salz krystallinische Niederschläge bewirkt. Das salzsaure Ch., mit sehr schwacher Salzsäure zu bereiten, bildet feine Krystallnadeln, reagirt sauer, schmeckt bitter, ist sehr schwerlöslich. Das Platin-Doppelsalz siehe bei Chelidonin. Das schwefelsaure Ch., erhalten mit sehr verdünnter Säure, Verdunsten, Entfernung der überschüssigen Säure mit Aether, Lösen in Alkohol und freiwillige Verdunstung, bildet Krystalle, oder, besonders in warmer Luft, eine gummiartige, luftbeständige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung. Schmilzt bei ungefähr 50° ohne Zersetzung. *Schn.*

Chelidonsäure, Schöllsäure, in der Wurzel und namentlich in den Blättern des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*). Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Der frisch ausgepresste und vom Pflanzeneiweifs befreite Saft des Schöllkrauts, oder der aus der frischen oder getrockneten Pflanze durch Behandeln mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme bereitete Auszug wird mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction vermischt und dann mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, wobei man einen Ueberschuss desselben vermeiden muss, weil darin der Niederschlag auflöslich ist. Der entstandene gelblich graue, aus unreinem chelidonsauren Bleioxyd bestehende Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, zerrieben, mit Wasser, welches $^1/_{50}$ Salpetersäure von 1,22 enthält, in der Kälte macerirt, und diese Behandlung mit neuem salpetersäurehaltigem Wasser mehrere Male wiederholt. Alsdann übergiefst man *ihn* mit einer zur Zersetzung hinreichenden Menge Schwefelnatrium-Lösung, kocht die Masse sammt dem ausgeschiedenen Schwefelblei mit Zusatz von thierischer Kohle einigemal auf, zersetzt den Ueberschuss des Schwefelnatriums durch Neutralisiren mit einer Säure, filtrirt und lässt die Flüssigkeit verdunsten. Nachdem sie möglichst concentrirt worden, versetzt man sie nach dem Erkalten mit Schwefelsäure, wodurch die Chelidonsäure sich ausscheidet, die man durch Auspressen zwischen Leinewand so viel wie möglich von der Mutterlauge befreit. Letztere verdunstet man aufs Neue, worauf beim Erkalten noch ein Antheil Säure sich abscheidet. Die so erhaltene Chelidonsäure wird durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren vollständig gereinigt. Wenn sie beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natron eine gelbe oder bräunliche Farbe zeigt, so ist sie noch nicht ganz rein; in diesem Fall muss sie nochmals an Bleioxyd gebunden, und das Bleisalz auf die angegebene Art mit salpetersäurehaltigem Wasser behandelt werden.

Sie bildet kleine, farblose nadelförmige Krystalle, ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer. Nicht flüchtig, beim Erhitzen mit Zurücklassung von Kohle sich zersetzend Löslich in 166 Theilen Wasser von + 8°, in ungefähr 36 Theilen Wasser von + 100°, in 709 Theilen 75procentigem Alkohol von + 22°. Die Lösung in Wasser giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Kalkwasser einen flockigen Niederschlag, bei gewöhnlicher Temperatur wird sie dadurch nicht getrübt. Durch Bleisalze entsteht ein weifser Niederschlag, welcher, wenn man die Lösung mit Salpetersäure angesäuert hat, in feinen, sich schnell zu Boden setzenden, bei Bewegung der Flüssigkeit seidenglänzenden Nadeln erscheint, die nur in concentrirter Salpetersäure sich auflösen.

Digitized by Google

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd und durch salpetersaures Silberoxyd entstehen weifse Niederschläge; durch Quecksilberchlorid wird die Lösung nicht getrübt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIX.* 116.)

Schn.

Chelidoxanthin. Eigenthümlicher indifferenter Stoff, enthalten im Schöllkraut (*Chelidonium majus*) und zwar in allen Theilen desselben. Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Um das Chelidoxanthin darzustellen, wird der mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelte Rückstand von der Bereitung des Chelidonins und Chelerythrins mit kochendem Wasser ausgezogen, so lange dasselbe sich noch gelb färbt, der wässerige Auszug mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit wird noch mehr essigsaures Blei aufgelöst und dann Schwefelwasserstoff hineingeleitet; mit dem gebildeten Schwefelblei wird dann das Chelidoxanthin niedergeschlagen. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, welches, so lange es noch sauer ist, farblos abfliefst und kein Chelidoxanthin auflöst; aber nachdem die Säure ausgewaschen worden, eine gelbe Farbe und bittern Geschmack annimmt. Sobald dieses eintritt, hört man mit dem fernern Auswaschen auf, und kocht dann den Niederschlag mit Wasser aus, so lange sich dasselbe noch stark gelb färbt. Die wässerigen Lösungen verdampft man zur Trockne, digerirt den Rükstand nach einander erst mit Ammoniak, und dann mit Aether, und erschöpft ihn sodann mit wasserfreiem Alkohol, wobei ein braunes in wasserhaltigem Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt. Der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und endlich mit Aether ausgewaschen, worauf reines Chelidoxanthin zurückbleibt, welches man in siedendem Wasser auflöst und durch langsames Verdunsten der Lösung krystallisirt bekommt. Auf dieselbe Weise kann es aus dem ausgepressten Safte der frischen Pflanze dargestellt werden. Von 1 Pfund trockner Wurzel bekommt man nur einige Gran.

Das Chelidoxanthin ist schwierig krystallisirbar in gelben kurzen Nadeln; meistens stellt es eine gelbe bröckliche Masse dar. Es hat einen intensiv bittern Geschmack, ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so wie in Alkohol äufserst schwer löslich; von siedendem Wasser, so wie von wasserhaltigem Weingeist wird es leichter gelöst; unlöslich in Aether. Seine Lösungen besitzen selbst bei grofser Verdünnung eine intensiv gelbe Farbe, die durch Alkalien und Säuren keine Veränderung erleidet. Die wässerige Lösung wird durch Galläpfeltinktur gefällt. Mit conc. Schwefelsäure giebt es unter Gasentwicklung eine gelbbraune, nach dem Verdünnen mit Wasser gelbe Lösung, die mit Ammoniak unter Verdunkelung der Farbe einen Niederschlag giebt, und durch Kali in der Kälte nicht verändert wird. Das Verhalten des Chelidoxanthins in höherer Temperatur ist nicht angegeben. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XXIX.* 128).

Schn.

Chemie, ehemals **Scheidekunst**; lat. *Chemia, Chymia;* franz. *Chimie, Chymie;* engl. *Chemistry, Chimistry, Chymistry;* schwedisch *Kemi.* — In einem Werke, welches vom Anfang bis zu Ende den Einzelheiten der Chemie gewidmet ist, kann dieser Artikel wohl nur den Zweck haben, Gegenstände von allgemeiner Natur zur Sprache zu bringen. Ein solcher wäre zunächst die Geschichte der Wissenschaft. Wie

Digitized by Google

die Gesammtheit der übrigen Artikel den gegenwärtigen Zustand der Chemie vor Augen legt, so könnte man erwarten, im Vorliegenden gezeigt zu sehen, woraus sie entstand, wie sie allmälig zu ihrem heutigen Standpunkte sich emporschwang, und welchen Männern die Ehre gebührt, dazu, sey es viel oder wenig, beigetragen zu haben. Wir leugnen nicht, dass dies ein sehr geeigneter Gegenstand für diesen Abschnitt seyn würde; allein die Gröfse und Schwierigkeit der Aufgabe hat uns bestimmt, auf ihre Lösung hier zu verzichten. Um genügend behandelt zu werden, würde sie einen Umfang verlangen, der die Grenzen dieses Werks und noch mehr die eines Abschnitts von demselben bei weitem überschritte; und ein dürftiger Abriss, der von keinem Nutzen und Interesse wäre, möchte schon um deswillen überflüssig seyn, als bereits die meisten und wichtigsten Artikel mit kurzen historischen Notizen versehen sind. Indem wir daher die Geschichte der Wissenschaft einem besondern Werke überlassen, das, wie wir hoffen wollen, diese Lücke in unserer Literatur mit Geist und Gründlichkeit baldigst ausfüllen möge, beschränken wir uns hier auf einige Andeutungen über Namen und Entstehung, Begriff und Umfang der Chemie.

Woher unsere Wissenschaft den Namen erhalten, ist mit Bestimmtheit zu entscheiden eben so schwierig als: wann, wo und wie sie eigentlich entstanden sey. In früheren Zeiten, wo man die Worte Alchemie und Chemie häufig als Synonyme nahm und auch nehmen konnte, da beide so ziemlich dasselbe bezeichneten, war man der Meinung, dass sie arabischen Ursprungs seyen, und diese Meinung konnte darin eine Stütze finden, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem *im* 9. Jahrhundert lebenden Araber, Dschafar oder Geber, verdanken. Indess ist gegenwärtig gewiss, dass Name und Sache lange vor dem Einfall der Araber in Aegypten und lange vor der Zeit, da dieses Volk den Wissenschaften obzuliegen begann, bei den Griechen, namentlich den ägyptischen, zu Hause waren. Wie schon im Artikel Alchemie bemerkt wurde, findet sich das Wort Chemie oder richtiger *χημευτική* bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des 5. Jahrhunderts. Noch früher kommen die Worte *scientia chimiae* bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, vor, der unter Constantin des Grofsen Regierung, also zu Ende des 3. und zu Anfang des 4. Jahrhunderts, lebte. Auch wissen wir durch Suidas, im 11. Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im 7. Jahrhundert, dass Kaiser Diocletian, im 3. Jahrhundert, der Aegypter Bücher *περὶ χημίων χρυσοῦ καὶ ἀργυροῦ* verbrennen liefs (S. Alchemie.) Die Worte *χημία* oder *χημεία* sind jedenfalls älter als das: Alchemie, von welchem man in der Regel annimmt, es sey durch Vorsetzung des arabischen Artikels *al* aus ersterem gebildet worden. Indess ist dies nicht über allen Zweifel erhaben. Einige griechische Schriftsteller haben statt *ἀλχημεία* beständig *ἀρνημεία*, und letzteres Wort hat sich geraume Zeit im Mittelalter erhalten, wie man denn auch ehemals im Französischen schrieb *arquemie*. Dies hat die Vermuthung erregt, das Wort archymie sey aus *ars chymiae* entstanden, und später, bei der sonst in Sprachen häufigen Vertauschung der Buchstaben l und r, in alchymie übergegangen. Unterstützt wird diese Vermuthung durch den Umstand, dass man hinsichtlich der Abkunft eines andern arabisch klingenden Wortes, nämlich Almanach, ganz in ähnlicher Ungewissheit ist. Eine als Astronom und Sprach-

Digitized by Google

forscher gleich ausgezeichnete Autorität, Ideler, hält es in seinem *Lehrbuch der Chronologie* (1831 S. 38.) für sehr zweifelhaft, dass dasselbe arabischen Ursprungs sey, da man aus einem Bruchstücke des Porphyrius ersieht, dass es im dritten Jahrhundert unserer Zeitrechnung eine astrologische Ephemeride bedeutete.

Nicht minder unsicher ist die weitere Etymologie des Worts Chemie. Einige leiten es ab von *χέω, χύνω*, ich schmelze; Andere von *χήμη*, eine Muschelart, noch Andere von *χυμός*, Saft. Am wahrscheinlichsten ist es, wie A. v. Humboldt meint*), dass es von der Benennung abzuleiten sey, welche die Aegypter ihrem Lande ertheilten. Nach Plutarch (*de Iside et Osiride c.* 33.) nannten sie es *χημία*, Chemia, wegen seines schwarzen Erdreichs. Auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge; und noch jetzt heifst cham im Koptischen schwarz, wie chun im Hebräischen. Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind Chemi, Cham oder Chami (Psalm CV, 23, 27) Die Inschrift von Rosette hat chmi. Aegypten, welches dem Hermes geweiht war, hiefs auch Hermochymios. Die geheimnissvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körpertheile handelte, sagt A. v. Humboldt, erhielt also den Namen des Landes, in welchem sie mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie war die Wissenschaft von Chemi oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Aegyptens. Hat es mit dieser Etymologie seine Richtigkeit, so wäre damit also zugleich die Geburtsstätte der Wissenschaft nachgewiesen, und vielleicht gäbe dies auch einigen Aufschluss über die Herkunft der deutschen Worte Schwarzkunst, Schwarzkünstler.

So dunkel die ersten Keime der Wissenschaft sind, so schwierig möchte es seyn, einem Unkundigen in wenigen Worten begreiflich zu machen, was heut zu Tage Chemie ist. Man kann freilich kurz antworten: es sey die Lehre von den durch die Verwandtschaftskräfte hervorgebrachten Erscheinungen und Erzeugnissen, und gewiss liegt in dieser Definition nichts Unrichtiges; allein um verständlich zu seyn, hätte man noch erklärend hinzuzufügen, was unter Verwandtschafts- oder Affinitätskräften gemeint sey. Dies ist aber sehr schwierig, wenn nicht gar für jetzt unmöglich, da wir das Wesen dieser Kräfte noch viel zu wenig kennen, und sie im Grunde nur als Namen zur Bezeichnung von Ursachen gebrauchen, deren Wirkungen wir beobachten. Zwischen den Verwandtschaftskräften, die wir als Ursache der gegenseitigen Durchdringung heterogener Stoffe zu einem homogenen Ganzen betrachten, und den zum Bereich der Physik gezählten Kräften, von welchen wir die Erscheinungen des Anhaftens (Adhaesion) und des Zusammenhalts (Cohaesion) ableiten, findet ein so allmäliger Uebergang statt, dass man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, wo die Grenze liegt. Eben so wenig vermögen wir zu entscheiden, in welcher Beziehung die angenommenen Verwandtschaftskräfte zu den sogenannten Imponderabilien, Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus stehen, ohwohl wir wissen, was eben für das Dasein einer solchen Beziehung spricht, dass erstere von letzteren, namentlich von Wärme und Elektricität, auf mannigfaltige Weise abgeändert werden.

---

*) Kritische Unters. über die histor. Entwickl. d. geogr. Kenntnisse v. d. Neuen Welt (Uebersetz. v. J. L. Ideler Bd. I. S. 511).

Digitized by Google

Physik und Chemie greifen vielseitig in einander, und, so wie die Sachen gegenwärtig stehen, lässt sich keine strenge Scheidewand zwischen ihnen errichten. Man hat nur die Wahl, entweder die letztere als einen Theil der erstern, oder beide als Theile einer einzigen, bisher noch des Namens ermangelnden Wissenschaft anzusehen. Beide, Physik und Chemie, sind gleich universell; beide erstrecken sich über die gesammte Körperwelt; und nur durch das, was sie von den Körpern in Betracht ziehen, tritt eine Verschiedenheit zwischen ihnen auf. Die Zwecke beider Wissenschaften sind verschieden; aber häufig kann die eine ihre Zwecke nicht ohne Hülfe der andern verfolgen, und darum reifst eine jede oft Theile von der andern an sich, die man, vom streng systematischen Gesichtspunkte aus, ihr nicht zuerkennen kann.

Die Physik im eigentlichsten Verstande hat es zu thun mit dem Studium der Imponderabilien und der allgemeinen Gesetze der Körper, insofern deren besondere Natur nicht dabei in Betracht kommt. Die allgemeinen Gesetze der Reflexion und Refraction des Lichts, der Wärmeleitung und Wärmestrahlung, der elektrischen und magnetischen Anziehung und Abstofsung, der Fortpflanzung des Schalls, der Elasticität und vieler anderer Erscheinungen können ohne alle chemische Kenntnisse erforscht werden und sind es auch gröfstentheils. Ihr Studium hat nichts mit der Chemie gemein.

Einen eben so selbstständigen Forschungskreis hat aber auch die Chemie aufzuweisen. Nennt man chemisch alle die Vorgänge, bei welchen eine wechselseitige Durchdringung heterogener Stoffe zur Bildung einer homogenen Verbindung stattfindet, oder umgekehrt eine solche Verbindung in ihre Bestandtheile zerfällt wird, so ist gewiss, dass das Studium dieser Vorgänge ausschliefslich der Chemie angehört.

Zwischen beiden Gebieten liegt aber ein weites, fruchtbares Feld, wo die Herrschaft streitig ist, wo jede der beiden Wissenschaften so ziemlich mit gleichem Rechte oder Unrechte eine reiche Ernte findet und gefunden hat. Namentlich gehören hieher die sogenannten physikalischen Eigenschaften der Körper, die entweder aus einer Wechselwirkung zwischen den Imponderabilien und den verschiedenartigen Stoffen entspringen, wie Farbe, Durchsichtigkeit, Lichtbrechung, Wärmeleitung, Wärmecapacität, Schmelzbarkeit, Verdampfbarkeit, Elektricitätsleitung u. s. w. oder, die specielle Aeufserungen solcher Kräfte sind und im Allgemeinen nicht zum Bereich der Chemie gezählt werden, wie Krystallform, Dichtigkeit, Härte, Elasticität u. s. w. Je nachdem man dabei die weitere Kenntniss dieser Imponderabilien und Kräfte, oder die der Stoffe, welche Träger der genannten Eigenschaften sind, näher ins Auge fasst, fällt das Studium dieser letzteren mehr dem Physiker oder Chemiker anheim. Für den Chemiker sind die physikalischen Eigenschaften, genau genommen, nur Merkmale zur Erkennung und Characterisirung der Stoffe, und er beschäftigt sich daher in der Regel auch nur so weit mit ihnen, als zu diesem Zwecke dienlich ist. Manchmal geht er weiter, unterwirft die genannten Eigenschaften einer sorgfältigeren, quantitativen Prüfung, und stellt die analogen verschiedener Körper vergleichend zusammen, um daraus allgemeine Schlüsse und Gesetze abzuleiten. Vielleicht kann man dann sagen, er überschreite sein Gebiet; aber es würde doch schwer halten, ihm ohne Willkür eine Grenze zu stecken, innerhalb welcher er bleiben müsste, um nicht Physiker zu werden. Die speciellen Ergebnisse der chemischen Forschungen, wie sie uns in Hand-,

Digitized by Google

Lehr- und Wörterbüchern in ungezählter Zahl vorgetragen werden, rubriciren sich sämmtlich unter die drei Titel: Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften, und mehr als die Hälfte der letzteren gehören den sogenannten physikalischen an. Wollte man die Chemie auf ihren engsten Kreis zusammenziehen, so stehen sie hier offenbar nicht am rechten Orte; aber wohin sie dann bringen? In Zukunft, wenn sie erst durchgreifend und systematisch untersucht worden sind, wird man sie vielleicht in besonderen Werken zusammenstellen; für jetzt wird aber wohl schwerlich Jemand im Ernste darauf bestehen wollen, sie aus den chemischen Lehrbüchern entfernt zu wissen. Für jetzt ist demnach keine strenge Sonderung der Physik und der Chemie möglich, so wenig wie eine kastenhafte Scheidewand zwischen Physikern und Chemikern rathsam und denkbar wäre. Dennoch steht es fest, dass das eigentlichste Gebiet der Chemie in dem Studium derjenigen Vorgänge liegt, welche wir oben näher bezeichnet haben, welche eben deshalb schon immer mit dem Namen chemische Processe belegt worden sind, und welche wir als Veranlassung der Annahme eigener, in unmessbar kleine Fernen wirkender Verwandtschafts- oder Affinitätskräfte ansehen müssen (s. Verwandtschaft).

Wie man übrigens auch das Verhältniss der Chemie zur Physik feststellen möge, so bleiben doch alle Körper dieser Welt ein Gegenstand der Erforschung für die erstere, diese Körper mögen der anorganischen Natur, dem Mineralreich, oder der organischen, dem Pflanzen- und Thierreich angehören. Es entspringen daraus die beiden grofsen Zweige der Wissenschaft, welche man kurzweg an- oder unorganische und organische Chemie genannt hat, und von welchen die letztere wiederum in Pflanzen- und Thierchemie (Phyto- und Zoochemie) zerfällt worden ist. Eine weitere Unterscheidung von Abtheilungen der Chemie ist überflüssig; es ist kaum auch noch in Gebrauch zu sprechen von: Photo-, Pyro-, Hydro-, Geo-, Elemento-, Metallo-, Gaso-, Phlogo-, Zymochemie. Eben so ermangelt die Annahme von besonderen Arten der Chemie eines wissenschaftlichen Grundes. Es giebt nur eine Chemie. Die Unterscheidung von speculativer und empirischer, von mathematischer und experimenteller, von reiner und angewandter Chemie, von technischer, pharmaceutischer, medicinischer, gerichtlicher, ökonomischer und militärischer Chemie, von Dokimasie, Halurgie, Hyalurgie, Chromurgie u. s. w. hat keinen andern Zweck, als aus der einen und wahren Chemie dasjenige für besondere Klassen von Lesern und Hörern herauszuheben und vielleicht mit Gegenständen anderer Wissenschaften zu verflechten, was zu lernen ihnen besonders wichtig ist. Dasselbe gilt von der Annahme einer analytischen und synthetischen Chemie, da Analyse und Synthese Zerlegen und Zusammensetzen, Trennen und Verbinden, die beiden Hauptklassen aller chemischen Operationen ausmachen, und in den meisten Fällen eine Analyse gar nicht ohne begleitende Synthese ausführbar ist. Was endlich die Unterscheidung von phlogistischer und antiphlogistischer (oder wie man eine Zeitlang sagte: französischer) Chemie betrifft, so hat sie nur noch eine geschichtliche Bedeutung; sie ist längst durch die Fortschritte der Wissenschaft überflüssig geworden, wie es voraussichtlich die Aufstellung einer Elektro-chemie dereinst noch werden wird. *P.*

Chemisch-elektrische Theorie nennt man diejenige Hypothese, welche die galvanischen oder hydro-elektrischen Erscheinungen stets als Folge eines chemischen Processes betrachtet. Sie steht der Contact-Theorie entgegen, welche das eigentliche primum movens des im Augenblicke der Berührung zweier Leiter der Elektricität hervortretenden Vertheilungszustandes, so wie des elektrischen Stroms, noch nicht als hinlänglich aufgeklärt betrachtet, aber bestimmt ausspricht: dass eine thätige chemische Action nicht die Ursache davon sey.

Sehr bald nach der Entdeckung der Volta'schen Säule bildete sich die Ansicht aus, dass zur Erklärung der galvanisch-elektrischen Erregung die Voraussetzung einer besondern electromotorischen Kraft an den Berührungspunkten zweier ungleichartiger Metalle nicht erforderlich, dass vielmehr das Auftreten freier Elektricität von der Oxydation des Zinks oder im Allgemeinen des einen Metalls abzuleiten sey. Das andere, weniger oxydable Metall spiele nur die Rolle eines Leiters. Die nahe Beziehung der elektrischen Erregungsfähigkeit der Metalle zu ihrer chemischen Beschaffenheit, das Vermögen des elektrischen Stroms, chemische Zersetzungen zu bewirken, und insbesondere der ganz unverkennbare Einfluſs des flüssigen Leiters einer galvanischen Kette auf die Stärke des Stroms; ein Einfluſs, welchen Volta in seiner Theorie zwar nicht ganz übersehen, aber doch auch nicht genügend berücksichtigt hatte, gewannen jener Ansicht, die zuerst von Fabroni aufgestellt worden war, bald einen sehr ausgebreiteten Beifall. Die kräftigsten Stützen derselben waren: in Deutschland Ritter, in England Wollaston und unter Gelehrten der französischen Schule der Genfer Physiker De la Rive, der noch fortwährend ihr eifrigster Vertheidiger ist.

Die Hauptgrundzüge dieser Theorie, der früher sogenannten Oxydationstheorie, so wie sie sich gemäfs der gegenwärtigen Stufe ihrer Entwicklung ergeben, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Die Berührung ungleichartiger Körperflächen an und für sich ist niemals die Quelle von Elektricität.

Elektricität kann nur dann entstehen, wenn durch irgend eine Einwirkung das moleculare Gleichgewicht gestört wird. Dergleichen Einwirkungen können nun sein: mechanische, wie Reibung oder Druck, physikalische, wie die Wärme, oder endlich auch ein chemischer Verbindungsprocess; und dies ist der hierher gehörige Fall.

Wird z. B. ein Metall von einem chemischen Agens angegriffen, sey dieses nun in flüssiger oder in Luft-Form, so wird durch diese thätige Einwirkung, gleich wie durch Reibung sein natürliches elektrisches Gleichgewicht gestört, es verbreitet sich + Elektricität von der angegriffenen Oberfläche über die Flüssigkeit; das Metall selbst behält — Elektricität, welche durch jeden andern damit in Verbindung gebrachten Leiter, z. B. eine Condensatorplatte, oder den Schliefsungsbogen der galvanischen Kette, nur nicht durch die erregende Flüssigkeit, zu entweichen strebt. Die Intensität dieser elektrischen Erregung hängt ab von der Stärke der chemischen Thätigkeit. Wenn gleichwohl die Intensität der in einer galvanischen Kette circulirenden Elektricität nicht immer der Lebhaftigkeit der chemischen Wirkung entspricht; so rührt dies daher, weil in Folge der besondern Form des chemischen Processes beide

Elektricitäten zum Theil unmittelbar nach ihrer Entstehung einander wieder gesättigt haben. Es ist übrigens durchaus nicht nothwendig, dass gerade ein Metall der angegriffne Körper sey; auf ähnliche Art verhält sich vielmehr jeder Körper, während er eine chemische Verbindung eingeht. Wirkt z B Säure auf Kali, so entbinden sich beide Elektricitäten im Verhältniss der Stärke der gegenseitigen Neutralisation, dabei tritt die + Elektricität zu der Säure, die — Elektricität zu dem Alkali, wodurch, wenn beide Flüssigkeiten etwa durch einen Platinbogen geschlossen werden, die Richtung des Stroms bedingt wird.

Sollten dagegen solche Körper zu einer Kette verbunden werden, zwischen welchen ein chemischer Verbindungsprocess nicht eintreten kann, so wird auch kein elektrischer Strom erhalten. Nun giebt es zwar Fälle genug, in welchen Körper, unter Umständen, unter denen man sie bisher als unoxydirbar betrachtete, gleichwohl elektrische Ströme erzeugen, wie z. B. Gold mit Platin in Wasser, oder Platin, welches eine secundäre Ladung erhalten hat, mit reinem Platin und in Wasser. Jedoch in allen dergleichen Fällen nimmt die chemische Theorie ohne Bedenken an, dass irgend ein versteckter Oxydationsprocess statt gefunden hat, dessen Ursprung nachzuweisen, ihr allerdings nicht immer mit gleichem Glück gelingt.

Diese Theorie betrachtet selbst bei den Volta'schen Fundamentalversuchen nur Oxydation als die Ursache der Erregung und sucht darzuthun, dass, wenn alle äufseren chemischen Einflüsse, hauptsächlich die von Feuchtigkeit und Luft, sich vermeiden liefsen, eine Zersetzung der natürlichen Elektricitäten durch blofse Berührung trockener Metalle ausbleiben müsste. Alle Versuche aber, die man in der Absicht unternommen hat, dergleichen Einflüsse wirklich zu vermeiden, oder doch die Resultate davon unabhängig zu machen, so consequent sie durchgeführt seyn mögen, so regelmäfsig und bestimmt ausgeprägt der Erfolg seyn und eine so kräftige Stütze für die Volta'sche Ansicht er beim ersten Blick erscheinen mag, entscheiden gleichwohl nichts, weil auch die unmerklichsten chemischen Einwirkungen, zur Erzeugung der geringen Mengen von Elektricität, deren man zur Ladung des Condensators bedarf, genügen können.

Zu solchen der gewöhnlichen Wahrnehmung entgehenden chemischen Einflüssen muss diese chemisch-elektrische Theorie z. B. ihre Zuflucht nehmen, wenn Zink oder Kupfer oder selbst Platin durch Berührung mit Braunstein positive Eelektricität annimmt.

Wesentlich abweichend von der Oxydationstheorie oder der ältern chemisch-elektrischen Hypothese ist die in den letzten Jahren von Faraday aufgestellte chemisch-elektrische Theorie, deren Richtigkeit gegenwärtig in England, wie es scheint, von Niemand mehr bezweifelt wird und welche auch in Deutschland hier und da Eingang gefunden hat.

Nach dieser Ansicht ist nämlich der Galvanismus allerdings chemischen Ursprungs, aber die Entwicklung des Stroms hängt nicht von der Oxydation des Zinks ab, sondern ist lediglich Folge der Zersetzung eines flüssigen Leiters. Faraday leugnet zwar nicht, dass nicht auch der Act der chemischen Verbindung Elektricität zum Vorschein bringen könne, d. h. er scheint zuzugeben, dass etwa bei elektroscopischen Versuchen die Oxydation von Einfluss seyn möge, jedoch zum hydroelektrischen Strome bedarf es der Zersetzung einer Flüssigkeit.

Die Grundlage der Faraday'schen Theorie bildet eigentlich die Vorstellung: dass elektrische Anziehung und chemische Affinität nur verschiedene Ausdrücke für dieselbe Sache seyen. Wirkt z. B. Zink zersetzend auf das Wasser, so kann man dies mit gleichem Rechte eine chemische Action oder auch eine elektrische Action nennen; dabei wird der Sauerstoff angezogen, der Wasserstoff seinerseits wirkt vertheilend auf das benachbarte Element des Wassers und sofort ganz in der Weise, wie es dem Wesen der Elektricität entspricht. So kann die von dem Zink ausgehende Thätigkeit in bestimmter Richtung, durch die Flüssigkeit geleitet und selbst auf feste damit in Berührung stehende Leiter übertragen werden. Der elektrische Strom in der geschlossenen Kette ist also nichts anderes, als die fortgepflanzte und endlich zu ihrem Ursprung zurückkehrende Affinität.

Diese ursprünglich von dem Zink oder irgend einem andern Metalle, das dessen Stelle vertreten kann, angeregte Thätigkeit circulirt durch Metalldrähte von einiger Dicke ohne irgend Spuren ihres Daseyns zu hinterlassen, wo sie aber auf ihrem Wege zusammengesetzte Körper in flüssiger Form durchdringen muss, müssen diese nothwendig in ihre Bestandtheile zerlegt werden, die sich dann an den Uebergangsflächen entweder in Substanz ausscheiden, oder mit den Materien der Uebergangsflächen Verbindungen eingehen.

Es ist eine nothwendige Folge dieser Vorstellung, dass, wenn die Kette mehre Zellen mit gleichartiger oder mit verschiedenartiger Flüssigkeit angefüllt, einschliefst, der elektrische Strom, das ist die circulirende Affinität, in jeder Zelle eine der thätigen Kraft proportionale Menge des zersetzbaren Körpers auch wirklich zersetzen, folglich in sämmtlichen Zellen gleiche chemische Aequivalente der Bestandtheile ausscheiden muss.

Ist die Intensität des Stroms nicht grofs genug, die Zersetzung der Flüssigkeit zu bewirken, so wird er unterbrochen, weil diejenige bestimmte Richtung der Partikeln, durch welche eben die Fortpflanzung der Affinität möglich wird, und welche der Zersetzung vorhergeht, jetzt nicht mehr eintreten kann.

Nichts desto weniger lehrt die Erfahrung, dass die flüssigen Leiter auch in solchen Fällen, wo sie nicht zersetzt werden können, gleichwohl den elektrischen Strom durchlassen. Da jedoch dergleichen Ströme immer nur sehr gering und überdiefs von keiner Dauer sind, so lassen sie sich im Sinne der Faraday'schen Hypothese daraus erklären, dass der galvanischen Zersetzung ein Zustand von elektrischer Tension zwischen Flüssigkeit und Zink, als erste Wirkung der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff des Wassers vorangehen müsse*). Ist nun diese Anziehung auch nicht kräftig genug, die Zersetzung einzuleiten, so muss sie doch einem Theile der Zusammenhangskraft der Bestandtheile des flüssigen Körpers das Gleichgewicht halten und diese Wirkung ist es, die sich fortpflanzt.

Verschiedene chemische Verbindungen bedürfen je nach dem Grade ihrer Innigkeit ungleicher Intensitäten der circulirenden Affinität. Was jedoch die Quantität der Zersetzung betrifft, so ist diese von der Quantität des Stroms abhängig. Da nun aber dieser Strom die Zersetzungsmenge, welche er in irgend einer Zelle der Kette bewirkt, in jeder andern zu gleichen Aequivalenten ebenfalls hervorbringen muss, so glaubt

*) Berzel. Jahresber. 16. St. 32.

Digitized by Google

sich Faraday zu dem Schlusse berechtigt, dass auch die Intensität oder die Zersetzungskraft, welche in irgend einer Stelle der Kette herrscht, an allen übrigen Stellen dieselbe bleiben müsse.

Die Intensität hängt nach ihm zunächst ab von der gewöhnlichen Affinität des Metalls zu der erregenden Flüssigkeit, und ist also z. B. gröfser zwischen Zink und Salpetersäure, als zwischen Zink und Wasser. Die gewöhnliche Affinität jedoch, nachdem sie die Richtung des Stroms bedingt und dadurch die Zersetzung eingeleitet hat, wird durch diese Zersetzung selbst, oder vielmehr durch die Richtung der Moleküle, wovon gerade die Zersetzung abhängig ist, bedeutend gesteigert. Der sich zersetzende Körper kann nämlich betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche im Laufe des elektrischen Stroms liegen, zu der Endwirkung beitragen. Die Intensität des Stroms ist daher um so gröfser, je mehr Zersetzungszellen er auf seinem Wege durchdrungen hat. — Darin liegt nun der Grund, dass die zusammengesetzte Kette, in welcher mehre Zellen so angeordnet sind, dass eine jede derselben für sich eine gleich starke Zersetzung nach gleicher Richtung einleiten würde, die Intensität des Stroms so beträchtlich steigert, ohne doch seine Quantität zu ändern.

Graham in seinem Lehrbuch der Chemie (deutsch bearbeitet von Otto) hat den Begriff der Intensität noch weiter zu erläutern gesucht, indem er das Verhalten der elektrischen Kette mit dem Vorgang in einem Magneten vergleicht, wenn man seine Pole durch einen Anker verbindet. Gleich wie durch die Einwirkung der Magnetpole der Anker in jedem Querschnitt Polarität annimmt, und hierdurch wieder die Kraft der Pole selbst verstärkt wird, so soll in der geschlossenen galvanischen Kette, durch eine bestimmte Richtung, welche die Affinitäts-Pole jedes Atoms der Flüssigkeit und des metallischen Leiters erhalten, wiederum die Anziehung des Zinks zum Sauerstoff an der Erregungsfläche erhöhet werden.

Es ist gewiss nicht ohne Nutzen, Naturthätigkeiten so analoger Art, wie Magnetismus und Elektricität, auch in einzelnen Phänomenen mit einander zu vergleichen und aus Vorgängen, die man bei der einen näher kennen gelernt hat, auf ähnliche Vorgänge bei der andern zu schliefsen. Soll aber eine derartige Vergleichung überhaupt einen Sinn haben, so darf sie sich nur auf gleichartige Verhältnisse beziehen. Die obige von Graham gegebene Vergleichung kann also nur so gemeint seyn, dass in der geschlossenen Kette noch vor dem Eintritt des Stroms und vor dem Anfang der Zersetzung, mit einem Worte, vor der Störung des Gleichgewichtszustandes etwas vorgeht, was demjenigen Gleichgewichtsverhältniss der magnetischen Kräfte, welches durch Anlegung des Ankers herbeigeführt wird, ganz ähnlich ist.

Die neuere chemisch-elektrische Theorie der englischen Naturforscher erkennt demnach an, dass das Zink auf die Flüssigkeit, in welche es getaucht wird, noch vor der Zersetzung eine gewisse Thätigkeit ausübt, welche nichts anderes ist, als das Streben, Zersetzung zu bewirken. Dasselbe kann durch das Schliefsen der Kette verstärkt und selbst bis zu dem Grade gesteigert werden, dass dadurch die Zersetzung eingeleitet wird. Diese Thätigkeit, welche in der geschlossenen Kette bereits vor der Wasserzersetzung da ist und einerseits von dem Zinkende, anderseits von dem Kupferende aus auf die Flüssigkeit wirkt, kann man nun freilich mit Graham als einen polaren Zustand der Verwandtschaft betrachten, oder die gesteigerte Intensität, womit sie sich (immer noch

Digitized by Google

vor dem Anfang der Zersetzung) äufsert, als eine durch Polarität verstärkte Verwandtschaft. Allein wenn Affinität und Elektricität gleichbedeutende Dinge sind, so haben wir eben so viel Recht, jene Thätigkeit als einen elektrischen Vertheilungzustand zu bezeichnen, und dann sagt die Faraday'sche Theorie, so wie sie jetzt in England verstanden wird, dass dem elektrischen Strom sowohl, wie der Wasserzersetzung, eine elektrische Spannung an beiden Uebergangsflächen des Wassers vorangehen müsse; und dass folglich nicht erst die Zersetzung den Strom hervorruft, sondern dass beide durch die ursprüngliche elektrische Erregung bei der Berührung zwischen Zink und Wasser eingeleitet werden.

Von diesem Gesichtspunkte aufgefasst, nähert sich die Theorie Faraday's der schon früherhin von H. Davy entwickelten Ansicht der Sache.

Davy nämlich, im Allgemeinen ein Anhänger der Volta'schen Theorie, betrachtete die Berührung oder vielmehr eine Tendenz zur chemischen Verbindung, welche im Augenblicke der Berührung heterogener Körper eintritt, als die Ursache der elektrischen Erregung und des Vertheilungszustandes. Schliefst man die Kette, so wirkt + Elektricität vom Zink, — Elektricität von der gegenüberstehenden Kupferfläche, elektrisch vertheilend auf die Bestandtheile des Wassers, nämlich abstofsend den einen, anziehend den andern, so wie es im Sinne der elektro-chemischen Theorie (s. dies. Art.) nothwendig ist. Diese Wirkung ist aber in der geschlossenen Kette stärker, als es der Fall seyn kann, wenn z. B. nur das Zink in die Flüssigkeit taucht, weil beide einander gegenüberstehenden Kräfte sich wechselseitig unterstützen. Hierdurch wird die Zersetzung bewirkt.

Davy bezeichnet also die Zersetzung ganz bestimmt als eine Folge und nicht als Ursache der elektrischen Erregung. Beide, nämlich die elektromotorische Thätigkeit und die chemische Zersetzung, stehen aber nach seiner Meinung in einer solchen Wechselbeziehung, dass ohne den Eintritt der letztern der durch die erstere bewirkte Strom nicht fortdauern kann.

Man sieht leicht, dass die Faraday'sche Theorie auf ihrem jetzigen Entwicklungszustande von derjenigen, die Davy aufstellte, eigentlich nur in einem wesentlichen Punkte abweicht. Davy nämlich setzte zwischen allen ungleichartigen Körpern eine Tendenz voraus, chemisch auf einander einzuwirken und sich dadurch entgegengesetzt elektrisch zu erregen; Faraday dagegen glaubt ein solches Bestreben nach chemischer Verbindung nur den Metallen bei dem Contacte mit Flüssigkeiten zuschreiben zu dürfen.

Die Streitigkeiten zwischen den Anhängern der verschiedenen elektrischen Theorien haben gegenwärtig viel von ihrem Interesse verloren. Denn seitdem es gewiss ist, dass die Elektricitäten, was auch ihr Ursprung sey, die Bestandtheile einer Verbindung zu isoliren, oder der Kraft wechselseitiger chemischer Anziehung das Gleichgewicht zu halten, mit einem Worte, durch ihre Gegenwart die Affinitätsverhältnisse eines Körpers aufs mannigfaltigste zu verändern vermögen, kann die Möglichkeit einer Störung des elektrischen Gleichgewichts durch chemische Action in der That nicht mehr bezweifelt werden.

Ein solches Wechselverhältniss ist nothwendig, ob nun Elektricität und Affinität wirklich von derselben Grundkraft entspringen, oder ob sie wesentlich verschiedene Naturthätigkeiten sind.

Was nun aber weiter die Frage betrifft, ob auch durch blofse Berührung zweier Körper und ohne Mitwirkung einer chemischen Thätig-

Digitized by Google

keit, der elektrische Vertheilungszustand hervorgerufen werden könne, so ist diese Art der Einwirkung als Thatsache durch zu zahlreiche Erfahrungen festgestellt und hat, auf rein experimentellem Wege consequent verfolgt, zu wichtige Materialien, insbesondere für eine mathematische Behandlung der galvanisch-elektrischen Gesetze, geliefert, als dass vereinzelte, zudem meist oberflächliche Beobachtungen und träumerische Speculationen zur Widerlegung derselben jetzt noch genügen könnten.

Allerdings lässt sich jedoch mit überwiegender Wahrscheinlichkeit annehmen, und wirklich ist dies längst die Meinung von vielen Naturforschern gewesen, dass die sogenannte elektromotorische Kraft der Volta'schen Theorie nichts anderes ist, als das an den Berührungspunkten zweier Körper geweckte Bestreben nach chemischer Vereinigung. Der Forschung bleibt im Grunde nichts weiter übrig, als die nähere Erklärung des Hergangs dieser Action, welche mit der Berührung beginnt und der wirklichen Verbindung stets vorausgehen muss.

Der Streit, in so fern er sich nur innerhalb der Grenzen wohlbegründeter Erfahrungen bewegt und von rein speculativen Untersuchungen und Gebilden der Phantasie entfernt hält, ist daher beinahe zu einem Wortstreite herabgesunken und würde wahrscheinlich von selbst erlöschen, wenn man sich allgemeiner zu entschliefsen vermöchte, sich wechselseitig zu verstehen. *B.*

Chiastolith (Hohlspath, Macle). Ein in 2- und 2gliedrigen Formen krystallisirtes gelbliches Mineral, dadurch besonders ausgezeichnet, dass seine Krystalle, die fast immer in Thonschiefer eingewachsen liegen, in der Mitte und in der Richtung der Hauptaxe der Prismen einen Kern der Gebirgsmasse einschliefsen, der zuweilen auch an den Seitenkanten sich zeigt und im Querschnitt der Krystalle stets zu bemerken ist. Die Zusammensetzung des Chiastoliths ist, gleich wie die des Andalusits, $= 4\,Al_2O_3 . 3SiO_3$. *R.*

Cherrykohle (*Cherry-coal;* Kirschenkohle). Thomson theilt die englischen Steinkohlensorten ein in: Splint-, Caking-, Cannel- und Cherry-kohle. Die letztere ist satt schwarz, glänzend, von muschlichem Querbruch und leicht zerbrechlich. Sie kommt in jeder Kohlenmine mehr oder weniger vor, indem sie oft Lagen und Durchgänge inmitten anderer Kohlen bildet. (S. Steinkohle) *S.*

Chicaroth, rother Farbstoff, aus den Blättern der *Bignonia Chica* (am Orinoko) als Bodensatz erhalten, wenn die Abkochung derselben erkaltet. Es wird in Kuchen geformt in den Handel gebracht. Dieser Farbstoff ist zinnoberroth, geschmacklos, geruchlos, unschmelzbar und riecht beim Verbrennen nicht nach stickstoffhaltigen Producten. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, und ohne Veränderung leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird er gelöst und durch Säuren unverändert aus der Lösung wieder abgeschieden. Ein Ueberschuss von Alkali zersetzt ihn. Von Salpetersäure wird er in Kleesäure und Bitterstoff verwandelt, durch Chlor gebleicht. In fetten Oelen und thierischem Fett ist das Chicaroth löslich, und damit vermischt bedienen sich die Wilden desselben zum Rothfärben der Haut. (Dingl. p. J. Bd. 16. S. 139.) *S.*

Childrenit, ein wenig bekanntes lazulithähnliches Mineral aus Devonshire.

Digitized by Google

Chinagerbstoff, Chinagerbsäure. *Acidum cinchotannicum.* Eigenthümlicher Gerbstoff der Chinarinden, von unbekannter Zusammensetzung.

In den verschiedenen Rinden der Bäume aus dem Geschlechte *Cinchona* ist der Gerbstoff mit Chinin und Cinchonin verbunden und kann denselben durch Aether nicht entzogen werden. Am vollständigsten erhält man den Chinagerbstoff, wenn zerstofsene Chinarinde mit Wasser, welches 1 bis 2 Procent Säure enthält, bei 60° digerirt wird. Den Auszug kocht man mit einem Ueberschuss von Talkerdehydrat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der die Basen und den Gerbstoff enthält. Er wird ausgewaschen, in Essigsäure gelöst, von einer unauflöslichen rothen Substanz durch das Filter getrennt und mit Bleiessig niedergeschlagen. Hierbei bleiben die Alkalien mit Essigsäure verbunden in der Flüssigkeit und können daraus gewonnen werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen und liefert durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine gelbliche Auflösung des Gerbstoffs, die filtrirt und im luftleeren Raume über kohlensaurem Kali abgedampft wird. Man erhält eine dunkelgelbe Masse, die durch etwas veränderten Gerbstoff verunreinigt ist, der bei nochmaligem Auflösen in einer geringen Menge Wassers fast ganz unaufgelöst zurückbleibt, worauf man nochmals verdampft.

Der Chinagerbstoff ist hellgelb, durchsichtig, hart und an der Luft unveränderlich. Er ist vollkommen löslich in Wasser zu einer blassgelben, rein zusammenziehend und nicht bitter schmeckenden Flüssigkeit. Alkohol und Aether lösen denselben auf; letzterer hinterlässt den Chinagerbstoff beim Verdunsten höchst rein, durchsichtig und schwach gelblich gefärbt. Die wässrige Auflösung des Chinagerbstoffs absorbirt an der Luft leicht Sauerstoff, färbt sich dunkler, endlich rothbraun und setzt, namentlich beim Verdunsten in der Wärme, eine unlösliche, rothbraune Substanz ab, die unter dem Namen von Chinaroth beschrieben wird.

Der Chinagerbstoff verhält sich gegen andere Körper der Gerbsäure aus Galläpfeln sehr ähnlich. Seine Verbindungen mit Mineralsäuren besitzen jedoch eine gröfsere Löslichkeit, und mit Eisenoxydsalzen bildet er nicht violettschwarze, sondern tief dunkelgrüne Niederschläge, daher er auch eisengrünender Gerbstoff der Chinarinde genannt wird. Weinsaures Antimonoxydkali fällt er stark mit graugelber Farbe. Seine Verbindungen mit den Alkalien zersetzen sich leicht in Verbindung von Kohlensäure und Chinaroth mit den Basen. Der Chinagerbstoff bildet, wie die Gerbsäure, mit den alkalischen und eigentlichen Erden, so wie mit den Metalloxyden Niederschläge und fällt die Auflösungen von Thierleim, Eiweifs, Pflanzenleim, Pflanzeneiweifs und Stärke, dagegen nicht eine Auflösung von Gerbsäure der Galläpfel.

Der Chinagerbstoff ist ein Bestandtheil des officinellen Extracts aus der Chinarinde. *S.*

Chinarinde, Fieberrinde, *Cortex chinae, C. peruvianus, Quinquina.* Im eigentlichen und engern Sinne versteht man unter Chinarinde nur die Rinde von denjenigen Bäumen, die zur Gattung Cinchona der Cinchoneen gehören. Im weitern Sinne pflegt man aber auch Rinden darunter zu begreifen, die gröfstentheils von anderen, jedoch ebenfalls den Cinchoneen angehörigen Pflanzengattungen abstammen und statt der erstern ächten im Handel vorkommen (falsche oder neue Chinarinden).

Digitized by Google

I. Eigentliche Chinarinden.

Die eigentliche Chinarinde gehört, hauptsächlich durch ihre specifische fiebervertreibende Wirkung, schon fast seit 2 Jahrhunderten zu den wichtigsten Arzneimitteln. Sie kommt von vielen Arten der Gattung Cinchona, die bis jetzt nur auf dem Festlande von Südamerika, jedoch hier in grofser Häufigkeit und Ausdehnung, angetroffen worden sind. Man findet sie auf der Andeskette, namentlich auf dem östlichen Abfall derselben, gruppenweise vertheilt, in einer Erstreckung von 700 Meilen, vom 20° S. B. bis zum 11° N. B., und zwar in einer Höhe von 3000 bis 9600 Fufs über dem Meeresspiegel (v. Humboldt).

Im Drogueriehandel kommt eine grofse Anzahl, sowohl im Aeufsern, als auch in der Güte, d. h. Wirksamkeit, verschiedener Chinasorten vor, die theils von verschiedenen Cinchonaspecies, theils wohl auch von verschiedenen Theilen einer und derselben Species abstammen, und deren genaue Kenntniss und Unterscheidung zu den schwierigsten Theilen der Pharmacognosie gehört. Sie kommen entweder zusammengerollt, in Röhren, vor, oder sie bilden flache oder rinnenförmige Stücke, von sehr ungleichen Dimensionen. Sie bestehen im Allgemeinen aus der Oberhaut, der Borke (d. h. der Rinde und dem Bast) und dem Splint; aber nicht alle Sorten sind noch mit diesen verschiedenen Schichten versehen; überall aber macht der Splint die Hauptmasse aus, seine Dicke übersteigt die der übrigen Schichten um das 3- bis 5fache, und in ihm vorzüglich sind die wirksamen Bestandtheile enthalten.

Nach dem Vorgange der Pharmacopöen pflegt man die sämmtlichen ächten Chinarinden nach 3 Hauptabtheilungen zu classificiren, nämlich in braune, gelbe und rothe Chinarinden. Die wichtigsten sind:

1. Braune: die China Huanuco, Loxa, Jaen oder Ten, Pseudo-Loxa, Huamalies.

2. Gelbe: die China regia oder Königschina, die theils noch mit Oberhaut und Borke versehen ist (bedeckte Königsrinde), theils blofs aus dem Splint besteht (unbedeckte Königsrinde oder Calisaya). Ferner die China rubiginosa, die flava dura und die fibrosa, welche beiden letzteren unter den verschiedensten Namen, als Ch. de Carthagena, de Fé etc., in dem Handel vorkommen.

3. Rothe: die China rubra oder colorata und die China Maracaibo.

Von welchen Cinchona-Species diese verschiedenen Chinarinden abstammen, und ob sie alle von verschiedenen Species abstammen, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Die Chinarinden sind schon längst und häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Das wichtigste Resultat, welches daraus hervorgegangen ist, war die Entdeckung der beiden darin enthaltenen vegetabilischen Salzbasen, des Chinins und Cinchonins, welche, wie man wohl mit Sicherheit annehmen kann, die charakteristischen Bestandtheile aller ächten Chinarinden und die Ursache ihrer specifischen medicinischen Wirkungen ausmachen.

Diese Körper sind bis jetzt so constant in allen Chinarinden, die von wirklichen Cinchonaarten abstammen, gefunden worden, dass ihr Vorkommen im Allgemeinen als Unterscheidung der ächten Rinden von den falschen dienen kann.

Nur in einer Chinasorte, der sogenannten China Cusco oder Arica, die ebenfalls von einer Cinchonaart abstammen soll, hat man eine von

Digitized by Google

jenen verschiedene Base, das Aricin oder Cusconin, gefunden. Diese Rinde ist wahrscheinlich identisch mit der sogenannten China carthagena, woraus Gruner schon längst eine besondere vegetabilische Base erhielt *), die ihrerseits wahrscheinlich mit dem Aricin identisch ist. Dieselbe Base scheint Winckler in geringer Menge in Begleitung von viel Chinin und Cinchonin in einer ächten Chinarinde gefunden zu haben, die er ebenfalls unter dem Namen *China de Carthagena* anführt. Auch will derselbe Chemiker, was früher nicht bekannt war, in fast allen ächten Chinarinden denselben bittern, krystallinischen Stoff entdeckt haben **), der zuerst in einer falschen China, der China nova, aufgefunden und Chinovabitter genannt wurde, und von dem es sich nachher ergab, dass er wahrscheinlich mit dem eigenthümlichen Stoff der Sassaparille, dem Smilacin, identisch ist.

Diese letztere Angabe in Betreff des Vorkommens des Smilacins in den ächten Chinarinden, so wie die Frage, ob es Rinden von wahren Cinchonaarten giebt, welche kein Chinin oder Cinchonin, sondern statt dessen nur die andere ähnliche Base, das Aricin (oder Gruner's Base) enthalten, muss noch durch fernere Untersuchungen entschieden werden, wobei vor Allem unzweifelhafte pharmacognostische Bestimmungen und Unterscheidungen in Betracht gezogen werden müssen.

Der Gehalt an Chinin und Cinchonin in den verschiedenen Chinasorten ist sehr ungleich. Alle Chinarinden scheinen beide Basen zugleich zu enthalten, jedoch die eine Base oft nur in so geringer Menge, dass sie bei manchen Untersuchungen der Beobachtung ganz entging.

Die braunen Chinarinden enthalten in vorherrschender Menge Cinchonin, die gelben in vorherrschender Menge Chinin, die rothen enthalten beide Basen ungefähr in gleicher Menge.

Der Alkali-Gehalt ist in den ungleichen Theilen, welche die ganze Rinde ausmachen, verschieden; die gröfste Menge ist in dem Splint enthalten. Er variirt bei einer und derselben Chinasorte, was durch ungleichen Standort der Bäume, durch die Zeit der Einsammlung, durch das verschiedene Alter, welches die Rinden an den Bäumen selbst erreicht haben, bedingt seyn kann. Man will sogar die für die medicinische Anwendung so wichtige Bemerkung gemacht haben, dass sich bei langer Aufbewahrung der Rinden der Alkali-Gehalt darin vermindere. Man schloss dies aus dem angeblichen fast gänzlichen Verschwinden des bittern Geschmacks, was jedoch in einer, unter Mitwirkung der Feuchtigkeit, mit der Zeit vor sich gehenden Vereinigung der beiden Basen mit Gerbsäure zu ganz unlöslichen Verbindungen seinen Grund haben kann. Indessen mag auch in vielen Fällen die Unvollkommenheit der angewandten Methoden bei diesen an und für sich schon so schwierigen Bestimmungen Ursache der Abweichungen in den quantitativen Angaben seyn. Im Allgemeinen nimmt man an, dass die dicken Röhren und grofsen flachen, dabei dichteren und schweren, hauptsächlich aus dem Splint bestehenden Stücke reicher an Chinin und Cinchonin sind, als die dünnen, kleinen Röhren.

Die folgende Tabelle enthält die zuverlässigeren Angaben über den Alkali-Gehalt verschiedener Chinasorten, die indessen immer doch nur für Approximationen zu halten sind.

---

*) Brandes' Archiv XII. 156.

**) Buchner's Repertor. XXV. 289.

Digitized by Google

Chinasorten.	Gehalt in 100 Thln. an Chinin.	Cinchonin.	Angabe von
Huanuco	1,3	3,4	Duflos.
	0,4	1,85	Henry.
	—	2,37	von Santen.
dünnröhrige	0,42	0,65	Michaelis.
dickröhrige	0,37	0,98	Michaelis.
mitteldicke	—	2,5	Winckler.
Loxa	0,1	0,24	Michaelis.
mitteldicke	0,43	0,3	Winckler.
dünnröhrige	0,06	0,2	Thiel.
dickröhrige	0,7	—	v. Santen.
	0,03	1,0	Thiel.
Jaen	0,05	0,21	Geiger.
dünnröhrige	0,58	0,16	Michaelis.
dickröhrige	1,04	0,16	Michaelis.
Pseudo-Loxa	0,009	0,036	Winckler.
Huamalies	0,5	0,85	Thiel.
	—	1,2	v. Santen.
dünnröhrige	0,16	—	Michaelis.
dickröhrige	0,36	0,63	Michaelis.
gewöhnliche Sorte . . .	0,03	0,20	Winckler.
China regia	2,8	—	Duflos.
	2,8	—	Henry.
	1,0 — 2,0	—	v. Santen.
— in Röhren	2,01	—	Michaelis.
— in flachen, unbedeckten Stücken	3,72	—	Michaelis.
	2,3	0,08	Thiel.
	2,14	—	Winckler.
China flava dura . . .	1,0	0,8	Geiger.
	0,42	0,4	v. Santen.
China flava fibrosa . .	1,0	0,9	Geiger.
	—	1,05	Winckler.
China carthagena (*flava Cusco*, Winckler) . .	1,69	1,69	Winckler.
	und wenig	Aricin	
desgleichen	0,23	0,86	Winckler.
China rubiginosa . . .	—	3,0	Franck.
schwere Sorte	—	3,33	Winckler.
geringe Sorte	—	1,01	
China rubra	2,34	1,3	Duflos.
	1,66	1,08	Henry.
	0,84	0,42	Michaelis.
dünnröhrige	0,77	0,9	v. Santen.
flache	—	2,4	v. Santen.
schwere, flache, bedeckte .	0,10	2,34	Winckler.

Ein anderer Bestandtheil, wahrscheinlich allen wahren Chinarinden eigenthümlich, ist die Chinasäure, eine Säure, die aufser in diesen Rinden bis jetzt nur im Tannensplint gefunden wurde. Ob sie auch in den sogenannten falschen Chinarinden vorkommt, ist unbekannt.

Der dritte wesentliche Bestandtheil, welcher in allen Chinarinden vorkommt, und von dem ebenfalls gewisse medicinische Wirkungen dieser Rinde abhängen, ist die, wie es scheint, eigenthümliche Art von Gerbsäure, welche die Eisensalze nicht blauschwarz, sondern dunkelgrün fällt. In engem Zusammenhang damit steht das sogenannte Chinaroth, ein dunkelrothes, pulverförmiges, in Wasser kaum lösliches Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure, welches theils schon in der Rinde gebildet enthalten ist, theils erst bei der Analyse aus der Gerbsäure gebildet wird. Die relative Menge zwischen Gerbsäure und Chinaroth variirt bedeutend in den verschiedenen Chinasorten. Die Huanucorinde enthält am wenigsten, die rothe China am meisten Chinaroth. Die Königschina enthält weniger Gerbsäure, als die Huanuco und die rothe China. Im Allgemeinen scheinen die an Gerbsäure reicheren Rinden die kleinsten Mengen von Cinchonin und Chinin zu enthalten.

Die übrigen Bestandtheile, welche man in den Chinarinden gefunden hat, sind, aufser der Holzfaser, welche natürlicherweise die Hauptmasse ausmacht, ein grüner oder gelber Talg, ein Harz?, ein gelber Farbstoff, Gummi, Stärke, Kalkerde, und kleine Mengen von Kali und Kieselerde (s. ferner d. Art. Chinoidin)*).

Chinin und Cinchonin, so wie Kalkerde, sind wahrscheinlich an die Chinasäure gebunden in der Rinde enthalten. Zieht man die Rinde mit Wasser aus, so zersetzt die Gerbsäure die Salze der beiden vegetabilischen Basen und bildet damit Verbindungen, die theils im Wasser unlöslich, theils darin löslich sind. Mit diesen letzteren löst sich die frei gewordene Chinasäure nebst dem chinasauren Kalk auf und vermittelt zum Theil wohl die Löslichkeit der gerbsauren Alkaloide. Der mit Wasser bereitete China-Auszug enthält also im Wesentlichen Gerbsäure und Chinaroth, Chinasäure, Chinin, Cinchonin und Kalkerde. Er reagirt sauer und zeigt folgende Reactionen:

Mit Gallustinctur giebt er einen weifsen oder grauweifsen Niederschlag von eichengerbsaurem Chinin und Cinchonin; mit Eisenchlorid entweder blofs eine grüne Färbung oder zugleich eine schwarzgrüne oder bräunliche Trübung; mit Leimlösung einen voluminösen grauweifsen, mit Brechweinsteinlösung einen graugelben Niederschlag. Die drei letzteren Reactionen werden von der Gerbsäure und dem mit aufgelösten Chinaroth hervorgebracht. Mit oxalsaurem Kali entsteht aufserdem ein schwacher Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Der mit siedendem Wasser bereitete Chinaauszug enthält namentlich eine gröfsere Menge der beiden Basen aufgelöst und zugleich Stärke. Er trübt sich beim Erkalten, indem sich die Verbindungen der Gerbsäure mit den Basen und mit der Stärke theilweise absetzen. Verdunstet man einen kalt bereiteten Chinaauszug, so trübt er sich dabei, indem sich unter dem Einfluss der Luft zugleich Chinaroth bildet. Darum ist auch das Chinaextract nicht wieder klar in Wasser löslich. Durch Wasser

*) Pelletier und Caventou in Ann. d. Chim. et d. Phys. XV. 291 und 337. Buchholz in Trommsd. neuem Journ. VI. 2. Henry in Journ. d. Pharm. XI. 334. und VIII. 514. Winckler in Buchner's Repert. XXV. 289.

Digitized by Google

lassen sich also Chinin und Cinchonin nicht vollständig aus der Rinde ausziehen, dies ist nur mit Hülfe verdünnter Säure möglich.

Die obigen Reactionen pflegt man zur Prüfung der Chinarinden auf ihre Aechtheit und Güte anzuwenden. Die Reactionen mit Gallustinctur, Eisenchlorid und oxalsaurem Kali bleiben allerdings bei keiner ächten China aus. Aber die Reaction mit Brechweinstein tritt zuweilen selbst bei ächten Rinden nicht ein, und noch häufiger und gerade bei den besten Chinasorten ist dies mit der Leimlösung der Fall, was wohl hauptsächlich mit dem oben erwähnten Umstand, dass die an Alkali reichsten Rinden die wenigste Gerbsäure enthalten, im Zusammenhang steht. Ueberhaupt sind diese Reactionen höchstens zur Bestätigung der Aechtheit einer Rinde anwendbar, zur Beurtheilung ihrer Güte, d. h. ihres Gehaltes an organischen Basen, gewähren sie durchaus keine Sicherheit, da die Stärke der Niederschläge, die doch die Unterschiede in der Güte begründen müsste, ein zu unbestimmter Begriff ist und von zu vielen Nebenumständen, wie Concentration, Temperatur, Zeit der Einwirkung etc. abhängt. Der einzige, einigermafsen sichere Weg zur Beurtheilung der Güte einer Chinarinde als Arzneimittel ist die Ausziehung der in einer gegebenen Menge Rinde enthaltenen organischen Basen und ihre möglichst genaue Bestimmung dem Gewicht nach. Man hat dazu viele Methoden in Vorschlag gebracht, von denen die folgenden dem Zwecke am besten zu entsprechen scheinen.

a) Methode von Duflos. 1 Drachme Rinde wird fein gepulvert und mit 1 Unze Wasser, dem ½ Drachme concentrirter Essigsäure zugemischt worden, einige Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand noch einmal auf gleiche Weise mit etwas verdünnterer Essigsäure behandelt und die Masse dann einigemal ausgewaschen. Die sämmtliche Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, in wenigem Wasser wieder aufgelöst und wieder verdunstet, so dass alle freie Essigsäure verflüchtigt wird. Der Rückstand wird nun unter Zusatz von ein wenig reiner Blutlaugenkohle mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Lösung, die fast farblos ist, abfiltrirt und der Rückstand einigemal mit Alkohol ausgewaschen. Zu der Alkohollösung werden nun einige Tropfen Salzsäure und dann so lange Platinchlorid-Lösung gemischt, als noch Trübung erfolgt. Nachdem sich der Niederschlag, der aus einem Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorwasserstoff-Chinin oder Cinchonin besteht, gesammelt und abgesetzt hat, wird er auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit Alkohol abgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Das Chinin-Doppelsalz enthält 44,3, das Cinchonin-Doppelsalz 43 Proc. organische Base.

b) Methode von Veltmann. 50 Gran feingepulverter Rinde werden mit eben so viel mit Salzsäure behandeltem und nachher ausgewaschenem Quarzsand gemengt und dann mit einem Gemisch von 20 Tropfen Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 specif. Gew. angefeuchtet. Das Gemenge wird locker in eine etwa 12 Centimeter lange und 1½ Cent. weite Glasröhre gefüllt, deren unteres Ende zu einer feinen Trichterröhre ausgezogen und da wo diese anfängt, lose mit Baumwolle verschlossen ist. Die Masse wird nun durch allmähliges Aufgiefsen von etwa 2 Unzen siedend heifsem Alkohol, der mit 20 Tropfen Salzsäure versetzt ist, extrahirt. Zu der erhaltenen dunkelbraunen Lösung wird so lange pulverförmiges Kalkhydrat gemischt, bis sie die Farbe fast

Digitized by Google

ganz verloren hat. Der Niederschlag wird abfiltrirt und einigemal mit Alkohol gewaschen. Die Flüssigkeit, welche nun die organischen Basen im freien Zustande enthält, wird mit Salzsäure neutralisirt, mit Wasser vermischt und der Alkohol verdunstet. Dabei scheidet sich eine kleine Menge eines harzartigen Körpers aus, den man abfiltrirt und mit Wasser auswäscht. Wenn die Lösung bis zu etwa 2 Drachmen eingedampft ist, wird sie durch einige Tropfen kaustischen Ammoniaks gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Dann wird er mit Aether digerirt, welcher das Chinin auflöst; das ungelöst bleibende Cinchonin wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und wieder gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied erfährt man die Menge des Chinins.

c) Methode von Scharlau. 120 Gran gröblich gepulverter Rinde werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und der hinreichenden Menge Wassers zur Consistenz eines dicken Breis angerührt und die Masse unter häufigem Umrühren 12 Stunden lang einer Digestionswärme ausgesetzt. Sie wird hierauf in einer Luftcompressionspumpe, fest eingedrückt, mit 1½ Unze Wasser ausgezogen. Die ablaufende Flüssigkeit enthält Chinasäure, Gerbsäure, Chinaroth, aber nichts von den organischen Basen. Die Rindenmasse, worin diese geblieben sind, wird nun in derselben Presse mit einem Gemisch von 4 Unzen + 95° heifsen Wassers, das mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, nach ¼ stündiger Maceration extrahirt. Die ablaufende Flüssigkeit ist fast wasserklar; man neutralisirt sie genau mit Kreide und lässt sie 12 Stunden lang stehen, wobei sich mit dem schwefelsauren Kalke noch fremde aufgelöste Stoffe abscheiden. Man filtrirt sie, wäscht das Filtrum einigemal mit kaltem Wasser und verdunstet sie im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in wenigem kalten Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlensäurefreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Chinin und Cinchonin werden dann durch Aether getrennt. Die Anwendung der Luftcompressionspumpe möchte wohl bei diesem Verfahren überflüssig und der Zweck durch Auswaschen in einer schmalen Röhre ebenso gut zu erreichen seyn.

d) Methode von Henry. Ein bestimmtes Gewicht gepulverter Rinde wird zu wiederholten Malen durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, die filtrirte Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt und hierauf so lange mit frisch bereiteter Gallusinfusion oder reiner Gerbsäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Ist er gerbsaures Chinin, so enthält er 27,6 Proc. Base, ist er gerbsaures Cinchonin, so enthält er 26,5 Proc. Base, Zahlen, die indessen noch der Bestätigung bedürfen. Man kann ihn noch feucht mit Kalkhydrat vermischen, damit im Wasserbade eintrocknen, dann die beiden frei gewordenen Basen mit kochendem Alkohol ausziehen und durch Aether trennen.

e) Die einfachste Methode, die für eine Probe der Art hinreichend genau seyn möchte, da überhaupt doch nie mehr als ein blofs annähernd richtiges Resultat erhalten werden kann und erhalten zu werden braucht, ist folgende: Eine abgewogene nicht zu kleine Menge feingepulverter Rinde, wenigstens 4 Drachmen, wird 2mal nach einander ¼ Stunde lang mit Wasser, das mit Salzsäure schwach sauer gemacht ist, ausgekocht, die

Digitized by Google

Flüssigkeit auf einem Papierfilter abfiltrirt und die rückständige Rinde mit warmem Wasser ausgewaschen. Die sämmtliche Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand dann wieder in wenigem, mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemachtem Wasser bei Digestionswärme aufgelöst. Hierbei bleibt viel sogenanntes Chinaroth ungelöst zurück, das abfiltrirt und ausgewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen bis zu einem kleinen Volumen concentrirt, die Basen dann mit Ammoniak gefällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, ein paarmal mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Zur Auffindung und quantitativen Bestimmung von Cinchonin wird die Masse zuletzt wie oben mit Aether behandelt. — Oder man verdunstet die vom Chinaroth abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade wieder bis zur Extractdicke und löst die Masse dann in heifsem Alkohol auf. Ist die erhaltene Lösung nicht klar, so filtrirt man sie und wäscht das Filtrum mit Alkohol aus. Man versetzt sie nun mit concentrirtem Platinchlorid, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das gefällte Doppelsalz auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum ab, wäscht es mit Alkohol aus, trocknet es bei 100°, wägt es und berechnet daraus den Gehalt an Basen (s. Bd. I. S. 700 u. 709). Sowohl der Niederschlag von freien Basen als der von Doppelsalz, wie sie nach diesem Verfahren erhalten werden, enthalten allerdings noch fremde Einmengungen, aber gewiss nur in so kleiner Menge, dass es bei einer Approximationsprobe nicht in Betracht kommen kann.

II. Falsche oder neue Chinarinden.

China nova s. surinamensis, die Rinde von *Portlandia grandiflora?* Sie enthält aufser den gewöhnlichen Bestandtheilen der Rinden Gerbsäure, eine eigenthümliche fette Säure, die Chinovasäure, eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte organische Base (Aricin?) und sogenanntes Chinovabitter, welches mit Smilacin identisch zu seyn scheint. Nach Winckler, der es darin entdeckte, enthielt eine Sorte fast 3½ Proc. davon.

China Piton s. montana, s. St. Luciae, die Rinde von *Exostemma floribundum*. Sie enthält eine eigenthümliche Säure (Chinasäure?) und über 3 Proc. Chinovabitter (Winckler).

China Pitoya s. bicolor, die Rinde von einer Antirrhoea? oder Malanea? Sie enthält eine eigenthümliche, noch wenig untersuchte vegetabilische Base, das Pitoyin (Peretti).

China de Cusco, falsche Calisaya, Arica-Rinde, von unbekannter Abstammung, enthält das Aricin (s. d. Art. Bd. I. S. 489).

China alba s. blanca, von unbekannter Abstammung, soll eine eigenthümliche vegetabilische Base, das Blanchinin, enthalten (Mill)*).

Im Handel sind noch verschiedene andere falsche Chinaarten vorgekommen, deren Bestandtheile nicht näher bekannt sind. Wo man in falschen Chinarinden Chinin und Cinchonin gefunden haben will, hatte man ohne Zweifel falsche mit ächten verwechselt oder man hatte beide unter einander gemengt. *Wr.*

Chinaroth. Product der Veränderung des Chinagerbstoffs an der Luft und Bestandtheil der Chinarinden, von welchen es 2,5 Proc.

*) Journ. de pharm. XI. 449. Trommsd. neu. Journ. XII. 1. Magaz. für Pharm. XXIX u. XXX. Buchner's Repert. XXV. 289.

(und mehr) beträgt und des officinellen Chinaextracts, worin es reichlich enthalten ist. Das Chinaroth ist leicht löslich in Alkalien und kann daher erhalten werden, wenn mit Wasser bereits erschöpfte Chinarinde, oder das bei Reinigung des Chinagerbstoffs erhaltene Schwefelblei mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Die dunkelrothe Flüssigkeit liefert beim Verdunsten des Ammoniaks das Chinaroth. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und wird von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Wird eine Auflösung von reinem Chinagerbstoff in der Wärme langsam abgedampft, so erhält man als Rückstand ein rothbraunes hartes Extract, welches, von Neuem mit Wasser übergossen, einen beträchtlichen Rückstand hinterlässt, der eine Verbindung von Chinagerbstoff mit Chinaroth ist, in welche nach wiederholten Auflösungen und Abdampfungen der Chinagerbstoff ganz und gar verwandelt wird. Diese Verbindung ist schwerlöslich in Wasser, und die Auflösung fällt schwach die Auflösungen von Leim, Brechweinstein und Eisenoxydsalz, letztere mit grüner Farbe. Durch stärkere Säuren wird sie zersetzt, indem diese mit dem Chinaroth sich verbinden.

S.

Chinasäure, *acide quinique.*

Formel der Säure in dem basischen Bleisalz: $C_7H_8O_4$
» » » » » » Kupfersalz: $C_7H_{10}O_5$
» » krystallisirten Säure. . . . . $C_7H_{12}O_6$

Zusammensetzung:

	$C_7H_8O_4$	$C_7H_{10}O_5$	$C_7H_{12}O_6$
Kohlenstoff	54,32	48,75	44,22
Wasserstoff	5,07	5,69	6,19
Sauerstoff	40,61	45,56	49,59.
	100,00	100,00	100,00

Die Chinasäure wurde 1790 von Hoffmann entdeckt und später von mehren Chemikern, namentlich von Henry und Plisson, Baup, J. L. und Woskresensky (*Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S.* 257) untersucht; der letztere berichtigte ihre Zusammensetzung. Sie kommt in allen Chinarinden an Kalk, an Chinin und Cinchonin gebunden vor, nach Berzelius auch in dem Splint der Tanne.

Zur Darstellung der Chinasäure dient der chinasaure Kalk. 31 Thle. des krystallisirten reinen Salzes werden mit 5 Thln. Schwefelsäurehydrat und 50 Thln. Wasser in gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende, saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol vermischt, wo sich der gelöst gebliebene Gyps abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird in gelinder Wärme verdampft und bei Syrupconsistenz sich selbst überlassen, wo die Chinasäure in grofsen, voluminösen Krystallen nach und nach anschiefst. — Oder man zersetzt den in Wasser gelösten chinasauren Kalk durch ein genau entsprechendes Verhältniss von Oxalsäure und verdampft die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit. (Vauquelin.) Berzelius giebt an, die Auflösung des chinasauren Kalks mit Bleiessig zu fällen und das niedergefallene, basisch chinasaure Bleioxyd nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Die erstere der drei angegebenen Methoden ist die einfachste und liefert die Säure am leichtesten rein.

Die Chinasäure krystallisirt in Combinationen einer schiefen rhombischen Säule; die Krystalle sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen

nach der Weinsäure sehr ähnlich, an der Luft unveränderlich, schmecken stark sauer, nicht bitter. Sie verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewicht, erst bei 155° gehen 5 Proc. Wasser weg, und bei 240° wird die Säure noch nicht zersetzt. Sie löst sich in 2½ Thln. Wasser, und ebenfalls sehr leicht in Alkohol. Das spec. Gew. der krystallisirten Säure ist 1,637. — Die Chinasäure schützt, wie alle nicht flüchtigen organischen Säuren, Eisenoxydsalze vor der Fällung durch Alkalien (H. Rose). Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure.

Bei der trockenen Destillation von krystallisirter Chinasäure erhielten Pelletier und Caventou eine flüchtige, krystallinische Säure, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Eisenoxydulsalzen einen schön grünen Niederschlag hervorzubringen. Diese nicht näher untersuchte Säure ist brenzliche Chinasäure genannt worden. *J. L.*

Chinasaure Salze. — Die Chinasäure weicht in ihren Verbindungsverhältnissen zu Basen von allen übrigen organischen Säuren ab; sie bildet vier Reihen von Salzen, welche von Woskresensky untersucht wurden. In einer ihrer Verbindungen mit Bleioxyd sind nämlich 2 At. Wasser der krystallisirten Säure vertreten durch 2 At. Bleioxyd. Von diesem Salze ausgehend, wäre die Chinasäure eine zweibasische Säure, und die näher untersuchten Salze nähmen folgende Form an:

Krystallisirte Säure	$C_7 H_8 O_4 + 2$ aq.
Chinasaures Bleioxyd	$C_7 H_8 O_4 + 2PbO$
Sog. basisch chinasaures Kupferoxyd . .	$C_7 H_8 O_4 + \left.\begin{matrix} CuO \\ H_2 O \end{matrix}\right\}$

Die Untersuchung des chinasauren Silberoxyds und des Kalksalzes führt zu anderen Verhältnissen. Der bei 120° getrocknete chinasaure Kalk enthält nämlich auf 1 At. Kalk eine Quantität Säure, welche der Formel $C_{14} H_{22} O_{11}$ entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz, $C_{14} H_{22} O_{11} + Ag O$. Diese beiden Salze sind in Wasser äufserst auflöslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dass die Chinasäure in dem oben erwähnten Blei- und Kupfersalz eine Veränderung erlitten hat, dass sie nämlich bei ihrer Verbindung mit einer gröfsern Proportion Basis, als der Quantität im Silbersalze entspricht, die nämliche Modification erleidet, wie die Meta- oder Pyrophosphorsäure, wenn diese mit überschüssigen Basen der Glühhitze ausgesetzt werden.

Alle chinasauren Salze sind, mit Ausnahme des sogenannten basischen Bleisalzes, in Wasser löslich; durch Alkohol werden sie aus der wässrigen Auflösung gefällt; sie hinterlassen beim Glühen eine voluminöse Kohle. Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasäure in dem Bleisalz mit der der getrockneten Gallussäure, so ergiebt sich in sofern eine Aehnlichkeit, als sie eine gleiche Anzahl von Atomen ihrer Elemente enthalten. Die Gallussäure ist nämlich $C_7 H_6 O_5$, sie kann mithin als Chinasäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt ist. Die Chinasäure findet sich auch, nach Berzelius, wie die Gallussäure in der Rinde und dem Splint der Tanne und wahrscheinlich noch vieler anderen Bäume.

Chinasaures Kali und Ammoniak sind zerfliefslich; chinasaures Natron krystallisirt in sechsseitigen, an der Luft unveränderlichen, in ½ Thl. Wasser löslichen Prismen. Es enthält 14,56 Proc. Krystallwasser (Baup).

Digitized by Google

Chinasaurer Baryt krystallisirt in kurzen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft verwittern und 17,42 Proc. Krystallwasser enthalten.

Chinasaurer Kalk. — Dieses Salz ist fertig gebildet in allen Chinarinden enthalten, und macht den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaextracts aus. Man gewinnt es als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure oder schwefelsaure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasaure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so krystallisirt der chinasaure Kalk heraus. Durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasaure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chlorcalcium und die in Alkohol löslichen Stoffe. Der rückbleibende chinasaure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Krystallisationen rein erhalten. Der chinasaure Kalk ist blendend weifs, seidenglänzend, in kleinen durchsichtigen, rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Blättchen krystallisirt, welche zu Krusten zusammenhängen; er löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem. Im krystallisirten Zustande ist er nach der Formel $C_{14}\ H_{22}\ O_{11}$, $CaO + 10$ aq. (29,5 Proc.) zusammengesetzt.

Chinasaures Bleioxyd — Sättigt man Chinasäure mit Bleioxyd, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syrupdicke abgedampft, zu kleinen, zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln erstarrt; auf Zusatz von Ammoniak zu der siedenden Auflösung entsteht ein weifser, häufiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht; dieses Salz enthält Wasser, welches bei 200° vollständig weggeht, ohne dass das Salz bei dieser Temperatur die Farbe ändert. Das getrocknete Salz gab bei der Analyse 73,36 Bleioxyd, 13,8 — 15,12 Kohlenstoff, und 1,25 — 1,48 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_7\ H_8\ O_4$, PbO. (Woskresensky.)

Chinasaures Kupferoxyd. — Die mit kohlensaurem Kupferoxyd gesättigte, etwas saure Auflösung der Chinasäure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,981 Proc. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern; es ist schwierig hierbei, die Bildung von basischem Salz zu vermeiden. Man bereitet dieses Salz am besten aus chinasaurem Baryt, den man in der verdünnten wässerigen Lösung genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des neutralen Kupfersalzes etwas Barytwasser, jedoch nur so viel, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und dampft in gelinder Wärme ab, so schlägt sich ein körnig krystallinisches, seladongrünes Pulver nieder, welches an trockener Luft 2 At., bei 150° 4 At. und bei 155° noch 1 At., im Ganzen also 5 At. Wasser bei dieser Temperatur verliert. Das krystallisirte Salz ist $C_{14}\ H_{20}\ O_{10}$, $2\,CuO + 5$ aq., es hinterlässt 26,4 Proc. Kupferoxyd, das bei 155° getrocknete 31,1 Proc. (Woskresensky.)

Chinasaures Silberoxyd. — Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasäure mit kohlensaurem Silberoxyd bei sehr gelinder Wärme erhält man eine neutrale Auflösung, die unter der Luftpumpe zu weifsen, warzenförmigen Krystallen anschiefst; sie enthalten 38,8 Proc. Silberoxyd und ihre Formel ist $C_{14}\ H_{22}\ O_{11}$, AgO. (Woskresensky.) Bringt man eine Auflösung von Chinasäure oder eines löslichen chinasauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so wird die Mischung durch Abscheidung von metallischem Silber schwarz. *J. L.*

Digitized by Google

Chinin, *Chinium, Quinine.* Vegetabilische Salzbase, von Pelletier und Caventou entdeckt.

Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (J. L.). Atomgewicht = 2055,8*). Zeichen: $\overset{+}{Ch}$. (S. ferner Basen, organische Bd. I. S. 704.) Es macht einen Bestandtheil wahrscheinlich aller wahren Chinarinden aus, d. h. aller im Handel vorkommenden Rinden, die von Arten der Gattung *Cinchona* abstammen; es ist in denselben stets von Cinchonin begleitet und wie dieses an Chinasäure, wahrscheinlich auch an Chinagerbsäure, gebunden. So weit die Erfahrungen reichen, sind beide Basen, das Chinin wie das Cinchonin, hinsichtlich ihres Vorkommens auf die gedachten Rinden beschränkt, so dass man diese als durch den Gehalt an jenen Basen chemisch characterisirt betrachten kann. So wie die Menge der beiden Basen nicht nur bei den verschiedenen Chinasorten des Handels sehr ungleich ist, sondern auch bei einer und derselben Handelssorte variirt, ebenso ist auch das relative Verhältniss zwischen beiden Basen veränderlich. Im Allgemeinen enthält die Königschina ungleich mehr Chinin, wie Cinchonin, während bei den braunen und den grauen Chinarinden das Cinchonin vorherrscht und bei den gelben und rothen die Mengen der beiden Basen mehr einander sich nähern (s. ferner d. Art. Chinarinde).

Das Chinin ist eins der wichtigsten Arzneimittel, und wird, besonders als schwefelsaures Salz, in aufserordentlich grofser Menge verbraucht, das meiste wird daher im Grofsen fabrikmäfsig dargestellt. Da es in allen Chinarinden von Cinchonin begleitet wird, so werden beide Basen stets zusammen gewonnen. Ihre Darstellung aus den Chinarinden hat wegen der Menge fremder, sie begleitender, ihrer Natur nach zum Theil nur unvollkommen bekannter Materien, und wegen der Neigung der beiden Basen, mit denselben gefärbte harzähnliche Verbindungen einzugehen, ihre besonderen Schwierigkeiten, und namentlich scheint der aus der Chinagerbsäure durch den Zutritt der Luft sich bildende Absatz, das sogenannte Chinaroth, der Körper zu seyn, der ihre Reindarstellung erschwert. Die Methoden zur Darstellung der beiden Basen haben im Allgemeinen zur Aufgabe, sie den Chinarinden vollständig zu entziehen, sie von den mit ihnen vorkommenden fremden Materien zu isoliren, und endlich die beiden Basen selbst von einander zu trennen. Dieser Zweck kann auf verschiedene Weise mehr oder weniger vollkommen erreicht werden, und es sind daher auch zahlreiche Bereitungsmethoden in Vorschlag gebracht worden, von denen hier indess nur die bewährtesten, oder die ihrem Princip nach wesentlich sich auszeichnenden, angeführt werden sollen.

Zunächst ist zu bemerken, dass Wasser allein in keiner Temperatur den ganzen Gehalt an Alkali aus der China auszieht, sondern dass die gröfsere Menge derselben im Rückstande bleibt, weil bei der Einwirkung von Wasser das in den Rinden enthaltene chinasaure Chinin und Cinchonin durch die Chinagerbsäure und das Chinaroth zersetzt werden, so dass chinagerbsaure Salze und Verbindungen mit Chinaroth entstehen, die, in reinem Wasser fast unlöslich, nur durch Vermittlung der frei gewordenen Chinasäure zum Theil in dem angewendeten Wasser sich auflösen. Chinarinden, die schon zu wässrigen Auszügen dienten, enthalten

*) Kohlenstoffatom = 76,44. Nach dem Kohlenstoffatom = 75,854 ist das des Chinins = 2043,87.

Digitized by Google

daher noch einen grofsen Theil der Basen und können mit Vortheil zu deren Gewinnung verwendet werden.

Alle Darstellungsmethoden kommen daher darin überein, dass zur Ausziehung der Basen aus der China eine verdünnte Säure angewendet wird. Diese entzieht den Rinden den ganzen Gehalt an Basen, löst aber zugleich auch Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinaroth nebst anderen färbenden Materien auf. Der saure Auszug wird im Allgemeinen mit einer stärkern Base im Ueberschuss versetzt, um die beiden Basen niederzuschlagen; der Niederschlag wird dann mit Alkohol ausgezogen und aus der weingeistigen Lösung die beiden Basen auf verschiedene Weise rein und isolirt erhalten. Man wendet zum Fällen aus dem sauren Auszuge durchgehends eine alkalische Erde (Kalkerde, Talkerde) an; diese bildet mit der Chinagerbsäure und den Farbstoffen unlösliche Verbindungen, die mit niederfallen, und bewirkt dadurch, dass bei der nachherigen Behandlung mit Alkohol der gröfsere Antheil der färbenden Materien zurückbleibt.

Nach der ursprünglichen, von Pelletier und Caventou gegebenen Vorschrift wurde zum Ausziehen mit Säure das weingeistige Extract der China angewendet, bis Vorenton den Vorschlag machte, die China direct mit einer verdünnten Säure zu extrahiren, ein Verfahren, das später allgemein in Anwendung gekommen, und als das zweckmäfsigste anerkannt ist, und auf dem auch die nachstehende sehr vortheilhafte Darstellungsmethode der China-Basen beruht.

Gröblich gepulverte Chinarinde wird mit 4 Thln. Wasser, dem man für jedes Pfund in Arbeit genommener Rinde etwa 1 Lth. concentrirter Salzsäure zugemischt hat, übergossen und damit unter öfterem Umrühren etwa 24 Stunden lang macerirt. Man bringt die Masse dann in einen kupfernen Kessel, lässt sie darin 10 bis 15 Minuten lang sieden und trennt die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen von dem Rückstande. Dieser wird noch zweimal auf ähnliche Weise durch mit Säure versetztes Wasser ausgezogen, indem man jedesmal colirt und auspresst. Die vereinigten Auszüge lässt man 24 Stunden lang ruhig stehen, damit sie Zeit haben, alles Trübende abzusetzen (zweckmäfsig ist es auch, sie vorher durch Einkochen etwas zu concentriren, damit bei der nachherigen Behandlung mit Kalk weniger von den Basen in dem Wasser aufgelöst bleibt). Die durch Absetzen klar gewordene Flüssigkeit wird dann abgegossen, wieder bis fast zum Sieden erhitzt und nun, während sie noch heifs ist, unter beständigem Umrühren mit Kalkmilch versetzt, bis sie eine alkalische Reaction angenommen hat. Den kalkhaltigen Niederschlag bringt man auf einen leinenen Spitzbeutel, lässt die Flüssigkeit gut abtropfen und gieſst noch einigemal etwas kaltes Wasser nach, um die noch anhängende Lauge zu entfernen; endlich presst man den Niederschlag stark aus und trocknet ihn dann vollends in gelinder Wärme. Der getrocknete und zerriebene Niederschlag wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, so lange als derselbe noch einen stark bittern Geschmack annimmt, indem man nach jedesmaligem Auskochen heifs filtrirt. Die Stärke des hierzu anzuwendenden Alkohols richtet sich nach der Art der in Arbeit genommenen China; war es Königschina, und hat man mithin hauptsächlich Chinin in der Lösung, so ist ein Alkohol von 75 — 80° hinreichend stark; hat man dagegen braune, graue oder auch gelbe China in Arbeit genommen, so muss man einen Alkohol von 85 — 90° anwen-

Digitized by Google

den, weil das Cinchonin in schwächerem Alkohol weit schwerer löslich ist, wie das Chinin.

Die fernere Behandlung des weingeistigen Auszugs ist nun gleichfalls verschieden, je nachdem man mit einer braunen, grauen oder gelben, also viel Cinchonin enthaltenden, oder mit Königschina operirt. Im erstern Falle wird, wenn man nicht eine zu grofse Menge Weingeist zur Ausziehung anwandte, wenigstens bei Anwendung von brauner oder grauer China, beim Erkalten der filtrirten Lösung, ein Antheil Cinchonin auskrystallisiren; man sammelt dann die Krystalle, spült sie mit etwas Weingeist ab, den man der von den Krystallen abgegossenen Lösung zumischt, und destillirt dann einen Theil, etwa ½ oder ⅔ des Alkohols ab, worauf man beim Erkalten einen neuen Anschuss von Cinchonin-Krystallen bekommt. Man kann die von diesen Krystallen abgegossene Lauge noch einmal einer theilweisen Destillation unterwerfen, indess wird man, wenn man anders nicht einen grofsen Ueberschuss von Weingeist anwandte, wenig oder gar kein und nur unreines Cinchonin mehr bekommen, daher es vorzuziehen ist, die rückständige Lauge nun mit Schwefelsäure zu neutralisiren, und sie ferner so zu behandeln, wie es für die bei Anwendung von Königschina durch Ausziehen des Kalkniederschlages unmittelbar erhaltene weingeistige Lösung unten angegeben ist. Die ausgeschiedenen, mit Weingeist abgespülten Cinchonin-Krystalle werden zusammen in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung zu vollständiger Entfärbung mit thierischer Kohle behandelt und heifs filtrirt, worauf man nach dem Erkalten und durch Verdunsten derselben reines Cinchonin bekommt.

Im andern Falle, wenn man nämlich Königschina in Arbeit nahm, ist das Chinin im Verhältniss zum Cinchonin vorherrschend, und man bedient sich dann mit Vortheil eines andern Verfahrens, das darauf beruht, dass das basisch schwefelsaure Chinin in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, während das Cinchonin-Salz sich darin leicht löst; dass daher ersteres, zumal wenn es im Verhältniss zum letztern vorwaltet, gröfstentheils herauskrystallisirt, während letzteres aufgelöst bleibt. Die alkoholische Flüssigkeit wird daher mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sie kaum merklich sauer reagirt, und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine Masse von feinen Krystallen, die von einer braunen Flüssigkeit umgeben sind; man bringt ihn auf ein leinenes Tuch, spült mit wenigem Wasser den Rest aus der Retorte dazu, gieſst noch einigemal kleine Portionen kalten Wassers nach und presst dann gut aus, um die Mutterlauge möglichst zu entfernen. Der Rückstand auf dem Tuche, der nun aus unreinem schwefelsauren Chinin besteht, wird mit warmem Wasser zur Consistenz eines Breies angerührt, mit gepulverter, gereinigter und frisch ausgeglühter Thierkohle vermischt und damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann bringt man die Masse in eine passende Menge Wassers, so dass sie eben hinreicht, die ganze Menge des Salzes bei Siedhitze aufzulösen; man erhitzt zum Kochen und filtrirt siedend heifs, worauf beim Erkalten schwefelsaures Chinin in zarten weifsen Nadeln und Blättchen sich ausscheidet. Nach 24 stündigem Stehen gieſst man die rückständige Lösung ab, wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie auf Fliefspapier, am besten in freier Luft, jedoch im Schatten, indem sie durch das Sonnenlicht leicht gelb werden.

Digitized by Google

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit giebt durch Verdunsten und Erkalten noch mehr von dem Salze; allein beim Verdunsten färbt sich die Lösung und die ausgeschiedenen Krystalle werden gelb. Man kann sie zwar durch Behandeln mit Thierkohle entfärben, allein besser ist es, die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Natron zu fällen, den Niederschlag wieder in Wasser mit Zusatz von Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction aufzulösen, die Lösung wieder mit thierischer Kohle zu behandeln und siedend zu filtriren und dieses zu wiederholen, so lange die Mutterlauge noch Krystalle liefert (Soubeiran).

Aus dem so erhaltenen schwefelsauren Salze bekommt man das reine Chinin, indem man dasselbe in Wasser mit Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet. Will man es in Krystallen haben, so löst man es in starkem, fast wasserfreiem Alkohol auf, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, wobei es nach und nach anschiefst.

Die braune von dem unreinen schwefelsauren Chinin abgetropfte, mit der Abwaschflüssigkeit des Salzes vermischte Lauge enthält alles Cinchonin der angewandten Rinde und noch etwas Chinin an Schwefelsäure gebunden, nebst einer Materie von harzartiger Natur, die die Krystallisation der Salze verhindert. Auf Zusatz von einem Alkali werden die Basen in Verbindung mit dieser Substanz niedergeschlagen. Um die in dieser braunen Lauge noch enthaltenen Alkaloide zu gewinnen, sind mehre Methoden in Vorschlag gebracht worden:

1) Nach Geiger vermischt man die Lauge mit essigsaurem Blei im Ueberschuss, wodurch die harzartige Materie mit Bleioxyd verbunden niederfällt; die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Schwefelwasserstoff von Bleisalz. Nach dem Filtriren bekommt man eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der durch ein Alkali die Basen niedergeschlagen werden.

2) Nach Guibourt concentrirt man die braune Lauge bis zu 1,14 specif. Gew., mischt dann 1 — 1⅕ Thle. Kochsalzlösung, ebenfalls von 1,14 specif. Gew., dazu und kocht 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren, wodurch ein braunes Coagulum sich ausscheidet, während die Flüssigkeit fast farblos wird. Das ausgeschiedene Coagulum kocht man aufs neue mit Kochsalzlösung, mischt diese dann zu der erstern Flüssigkeit und versetzt mit Ammoniak, wodurch die Basen fast farblos ausgefällt werden. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, das Coagulum in Wasser aufgelöst und dieses mit der filtrirten ammoniakalischen Lösung vermischt, doch so, dass das Ganze nicht alkalisch wird. Es entsteht ein brauner Niederschlag, von dem man eine klare, fast ungefärbte Flüssigkeit abfiltrirt, die nun mit Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag wird nebst dem zuerst erhaltenen in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, abdestillirt und die beiden Basen dann durch Aether von einander geschieden. Den braunen Niederschlag kann man mit Vortheil noch einmal mit dem ammoniakhaltigen Wasser auf die angegebene Weise behandeln.

3) Duflos empfiehlt folgendes Verfahren: Man verdunste die braune Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz, vermische sie nach und nach unter Umrühren und mit Vermeidung zu grofser Erhitzung mit der Hälfte ihres Gewichts englischer Schwefelsäure und lasse das Gemisch einige Stunden stehen. Dann verdünne man es mit der 10 — 12fachen Gewichtsmenge Wasser, entferne den gröfsten Theil der überschüssigen

Digitized by Google

Säure durch Kalkmilch, sondere die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen ab und digerire sie mit einer angemessenen Quantität gewöhnlicher Thierkohle. Die nach beendigter Digestion abfiltrirte Flüssigkeit fälle man mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss, ziehe den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol aus, und verfahre dann weiter damit nach dem gewöhnlichen Verfahren.

4) Vaillant d. ä. empfiehlt, den aus der braunen Lauge durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit $^1/_5$ Terpentin in gelinder Wärme zusammenzuschmelzen, die Masse mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, und die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln; dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag noch einmal ebenso zu behandeln.

5) Nach Henry d. j. und Delondres fällt man die Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch die Basen als oxalsaure Salze sich ausscheiden, während die harzartige Materie mit dem Ammoniak verbunden aufgelöst bleibt; oder man fällt mit Galläpfelauszug, und zersetzt den Niederschlag durch essigsaures Blei.

Ein anderes Verfahren, die beiden China-Basen von einander zu trennen, beruht darauf, dass das Chinin sich leicht in Aether auflöst, während das Cinchonin darin nicht löslich ist. Man digerirt den Alkohol-Auszug des Kalk-Niederschlages, den man bei Anwendung von Königschina bekommen hat, mit thierischer Kohle, filtrirt und destillirt den Alkohol bis auf $^1/_5$ oder $^1/_4$ ab. Die nach dem Erkalten etwa ausgeschiedenen Cinchonin-Krystalle entfernt man, und spült sie mit schwachem Weingeist ab. Hat man die Destillation zu lange fortgesetzt, so kann auch etwas Chinin als harzähnliche Masse sich ausgeschieden haben; ist dieses der Fall, so mischt man etwas schwachen Weingeist zu, bis es sich wieder aufgelöst hat, und gießt dann die klare Lösung von dem etwa ausgeschiedenen Cinchonin ab. Man versetzt sie dann mit etwas Wasser und destillirt den Alkohol im Wasserbade ab. In der rückständigen Flüssigkeit findet man nach dem Erkalten das Chinin ausgeschieden; es enthält noch Cinchonin, zu dessen Entfernung man es nun in Aether auflöst. Die filtrirte Lösung wird mit etwas Wasser vermischt, und der Aether davon abdestillirt. Wenn es noch nicht ganz rein seyn sollte, kann man es in Alkohol lösen, und die Lösung mit thierischer Kohle behandeln.

Statt Salzsäure kann man zum Ausziehen der Chinarinde auch Schwefelsäure anwenden, wie dieses von Henry, Stoltze u. A. vorgeschrieben ist. Wenn man indess Kalk als Fällungsmittel anwendet, dürfte Salzsäure vor der Schwefelsäure den Vorzug verdienen.

Bei Anwendung des im Vorstehenden angegebenen Verfahrens bleibt ein kleiner Antheil Chinin und Cinchonin in der von dem Kalk-Niederschlage abgeseiheten Flüssigkeit aufgelöst; um diesen Antheil noch zu gewinnen, kann man die Lauge mit verdünnter Salzsäure neutralisiren, durch Verdunsten concentriren, dann mit einem Alkali fällen, und den Niederschlag nach einer der angegebenen Methoden reinigen.

Man kann sich aber auch mit Vortheil folgender von Liebig empfohlenen Methode bedienen. Die gepulverte China wird mit dem 4 — 5fachen Gewicht Wasser, das mit $^1/_{50}$ Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert worden ist, durch Digestion bei 60 — 70° R. ausgezogen, die Masse ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angefeuchtet, und nochmals ausgepresst. Bei brauner oder grauer China wendet man statt der Digestion mehrmaliges Auskochen mit säurehaltigem Wasser an. Den

sauren Auszug setzt man einige Tage lang unter öfterm Umrühren der Luft aus, lässt ihn dann sich klären, gießt die Flüssigkeit klar ab, oder filtrirt sie, wenn es nöthig ist, und versetzt sie mit zerriebenem, krystallisirtem kohlensauren Natron, so lange bis die Lösung durch neuen Zusatz desselben nicht mehr getrübt wird, wozu ein bedeutender Ueberschuss des Salzes erforderlich ist. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol ausgezogen, und zwar, wenn man mit Königschina arbeitet, bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwendung von brauner oder grauer China bei Siedhitze. Der Alkohol-Auszug wird dann auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Durch die Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron als Fällungsmittel erlangt man den Vortheil, dass nur eine sehr geringe Menge der beiden Basen in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, weil diese in Flüssigkeiten, die kohlensaure Alkalien enthalten, fast unlöslich sind, und dass ein bedeutender Antheil der färbenden Materien von dem Ueberschuss des Natrons aufgelöst und dadurch entfernt wird. Das kohlensaure Natron kann man übrigens durch Verdunsten der Flüssigkeit, Krystalliren und Glühen wieder gewinnen, und zu einer neuen Arbeit wieder anwenden.

Aufserdem sind noch folgende Darstellungs-Methoden in Vorschlag gebracht worden:

Berzelius hat vorgeschlagen, aus dem Chinaauszug die beiden Basen durch einen wässrigen Aufguss von Galläpfeln zu fällen, den Niederschlag nach dem Auswaschen in wässrigem Alkohol zu lösen, aus der Lösung durch essigsaures Blei die Gerbsäure auszuscheiden, und dann aus der durch Schwefelwasserstoff vom Blei und durch Destillation vom Alkohol befreiten Flüssigkeit durch ein Alkali die Basen niederzuschlagen.

Geiger hat zur Entfärbung des mit Salzsäure bereiteten Chinaauszugs die Anwendung von Zinnchlorür empfohlen, wodurch nach ihm die färbenden Materien gröfstentheils niedergeschlagen werden. Der Ueberschuss des Zinnsalzes wird dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Geiger bemerkt jedoch, dass mit dem Zinnniederschlage auch etwas Chinin und Cinchonin niederfalle.

Hermann wendet ebenfalls Zinnchlorür zur Entfärbung an, und schreibt vor, die China mit concentrirter Salzsäure anzufeuchten, das Gemisch längere Zeit der Luft auszusetzen und dann mit Wasser auszulaugen.

Eine andere schon von Pelletier und Caventou empfohlene Methode, den sauren Auszug zu entfärben, besteht darin, dass man ihn mit essigsaurem Blei niederschlägt. Die Entfärbung soll auf diese Weise, namentlich bei Anwendung von basisch essigsaurem Blei, vollständig bewirkt werden, doch soll auch ein Antheil der Basen mit niederfallen.

Stratingh extrahirt 100 Thle. grauer China mit 500 Wasser und 5 Vitriolöl, dann mit 400 Wasser und 4 Vitriolöl, endlich noch mit 300 Wasser und 3 Vitriolöl, jedesmal in einer dem Sieden nahen Temperatur, vermischt die Auszüge mit 7,5 Thln. Alaun, dann mit 28 Thln. kohlensauren Kali, und kocht den entstandenen Niederschlag mit Weingeist aus. Die Königschina dagegen empfiehlt er mit einer Mischung von Schwefelsäure auszuziehen und den Auszug mit Kalk zu fällen.

Man hat auch vorgeschlagen, die China, bevor man sie mit Säure auszieht, mit einem Alkali zu behandeln, um die Gerbsäure, Chinaroth und andere Materien auszuziehen, deren vollständige Entfernung auf diese

Art doch gleichwohl schwerlich erreicht werden dürfte, während in dem Wasser, worin das Alkali aufgelöst ist, ein Antheil der Alkaloide sich löst, der auf diese Weise verloren geht. Nach Stoltze kocht man einen Theil Chinapulver mit 4 — 6 Thln. Kalkwasser so weit ein, dass die Masse einen dünnen Brei bildet; nach dem Erkalten presst man aus und behandelt den Rückstand noch zweimal auf ähnliche Weise. Dann zieht man ihn mit salzsäurehaltigem Wasser bei + 50° aus.

Guilbert empfiehlt die China vor dem Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, Badollier und Cassola, sie mit kaustischem Kali zu behandeln. Letzterer umgeht die Anwendung des Alkohols, indem er die mit Kali behandelte gelbe Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt, dann die Flüssigkeit verdunstet, den sich dabei noch ausscheidenden Gyps entfernt, endlich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali fällt, den Niederschlag direct in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und das so erhaltene Salz mit thierischer Kohle vollends reinigt.

Henry und Plisson haben gleichfalls eine Methode angegeben, nach der die Behandlung mit Alkohol vermieden wird. Man zieht nach ihnen die China mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochend aus, und vermischt den Auszug mit frisch niedergeschlagenem noch feuchtem Bleioxydhydrat, bis er neutral und nur noch wenig gefärbt ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man mit Schwefelwasserstoff von darin gelöstem Blei, und fällt dann mit Kalkmilch im geringen Ueberschuss. Der Niederschlag wird gewaschen, und direct in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch das Bleioxyd werden indess auch Chinin und Cinchonin in geringer Menge niedergeschlagen.

Eigenschaften des Chinins. Das Chinin bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen als eine durchscheinende harzähnliche Masse zurück; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, erscheint es als weifser käsiger, beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenbackender Niederschlag, und nach dem Troknen als eine weifse, poröse, leicht zerreibliche, zwischen den Fingern klebende Masse. Es ist ziemlich schwer in Krystallen zu erhalten, und man glaubte lange, dass es nicht krystallisirbar sey. Wenn man es indess in starkem Alkohol löst, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, so scheidet es sich nach und nach in kleinen Krystallen aus, deren Form von der der Cinchonin-Krystalle verschieden ist. Nach Duflos krystallisirt es in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen, nach J. L. auch aus der heifsen etwas ammoniakhaltigen wässrigen Lösung in feinen, seidenartig glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Sowohl die Krystalle, wie das aus den Salzlösungen gefällte Chinin enthalten Wasser; sie sind ein Hydrat, bestehend aus 1 At. Chinin und 3 At. Wasser (= 14,2 Proc. J. L.). Dieses Chininhydrat schmilzt bei + 120° zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit, verliert dabei sein Wasser, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden harzartigen Masse, die beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Schmilzt man es im luftleeren Raum, und lässt langsam erkalten, so nimmt es eine krystallinische Beschaffenheit an; es zieht sich zusammen, bekommt einen krystallinischen Bruch, und seine Oberfläche bedeckt sich mit Krystallsternen. Nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, nimmt es dasselbe wieder auf, indem es weifs und undurchsichtig wird. Erhitzt man das Chinin vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so wird ein kleiner Theil

Digitized by Google

unzersetzt verflüchtigt; beim raschen Erhitzen wird es vollständig zersetzt, entwickelt Ammoniak und bei Zutritt der Luft verbrennt es mit Flamme.

Das Chinin-Hydrat ist geruchlos, an der Luft unveränderlich, besitzt einen starken eigenthümlich bittern Geschmack, und reagirt alkalisch. Es erfordert ungefähr 400 Thle. kalten und gegen 250 Thle. siedenden Wassers zur Lösung. Alkalien vermindern seine Löslichkeit in Wasser. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Auflösung von Aetzkali zersetzt es sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in eine neue organische Base, das Chinoilin (s. dieses), das Kali nimmt hierbei Kohlensäure auf (Gerhardt). Alkohol von 90° löst bei Siedhitze etwa sein halbes Gewicht auf und setzt beim Erkalten nichts ab; Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_{60}$ seines Gewichts; in geringer Menge wird es auch von fetten und ätherischen Oelen aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; beim Erhitzen färbt sich die Lösung erst roth, dann schwarz. Auch von concentrirter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung aufgelöst. Ueber das Verhalten zum Chlor und zum Jod vergleiche den Artikel Basen, organische, Bd. I. S. 701 und 702. *Schn.*

Chininsalze. Sie sind theils basisch, theils neutral; die letzteren besitzen gewöhnlich eine saure Reaction. Sie sind ungefärbt, leicht löslich in Weingeist, auch in Aether, lösen sich zum Theil auch in Wasser, jedoch im Allgemeinen weniger leicht, wie die Salze des Cinchonins. Die meisten sind krystallisirbar, und die krystallisirten zeichnen sich durch einen eigenthümlichen Perlmutter- oder Seidenglanz aus. Alle haben einen bittern Geschmack, der durchgehends weit intensiver ist, wie bei den Cinchonin-Salzen. Ihre wässrigen Lösungen geben mit reinen, einfach und doppelt kohlensauren Alkalien, weifse, käsige, beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenbackende Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich sind; durch Weinsäure, Oxalsäure, Gerbsäure und deren Salze werden sie weifs, durch Platinchlorid gelb, krystallinisch niedergeschlagen. Jodtinctur fällt sie mit brauner, salpetersaures Quecksilber- und Silberoxyd mit weifser, Goldlösung mit gelblicher Farbe, die Lösung des übermangansauren Kali's färben sie grün, indem dasselbe in mangansaures übergeht. Im Sonnenlichte nehmen sie oft nach und nach eine gelbe Farbe an.

Chlorwasserstoffsaures Chinin. — a) neutrales. $\overset{+}{Ch}\,H_2Cl_2$, entsteht, wenn man Chinin mit salzsaurem Gase sättigt; durch Auflösen von Chinin in wässriger Salzsäure bekommt man nur das folgende Salz. b) basisches. $2\,\overset{+}{Ch}\,.\,H_2Cl_2 + 3$ aq. Man bereitet es am besten nach Winckler durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorbarium, indem man durch Auflösen von Chinin in Salzsäure leicht eine harzartige Masse bekommt. Man vermischt 480 Thle. verwittertes schwefelsaures Chinin innig mit 139 Thln. krystallisirtem Chlorbarium, digerirt das Gemisch mit Wasser bei + 40°, und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur, die + 40° nicht übersteigt, wobei es nach und nach in kleinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln anschiefst. Seine wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, flockigen, beim Erhitzen leicht schmelzenden Niederschlag.

Digitized by

Das Platinchlorid-Doppelsalz, $\dot{Ch}H_2Cl_2 + PtCl_4$, entsteht, wenn man die Lösung des chlorwasserstoffsauren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Chlorwasserstoffsäure ansäuert, und dann mit Platinchlorid vermischt. Es bildet einen pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, ist löslich in 1500 Thln. kalten, 120 Thln. siedenden Wassers, und 2000 Thln. siedenden 85procentigen Alkohols. Besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 chlorwasserstoffsaurem Chinin (J. L.). Wenn man bei der Fällung nicht Salzsäure zumischt, so bekommt man aufserdem noch einen weifsen Niederschlag. Das Iridiumchlorid-Doppelsalz bildet ebenfalls einen gelben Niederschlag.

Jodwasserstoffsaures Chinin, $\dot{Ch}H_2J_2$, bildet zarte gelbe blättrige Krystalle, bei 100° verliert es 7,35 Proc. Wasser. Das basische bildet wenig lösliche, feine, zu Warzen vereinigte Krystalle (Pelletier). Seine Lösung wird durch Cyanquecksilber gefällt (Caillot).

Chineisencyanür. Man bereitet es nach Bertazzi, indem man ein Gemenge von einem Thl. schwefelsauren Chinins und 1½ Thln. Blutlaugensalz mit 6 — 7 Thln. Wasser unter Umrühren zum Kochen erhitzt, wobei es sich als grüngelbe harzige Masse absetzt. Durch Abspülen mit Wasser und Auflösen in warmem Weingeist wird es rein und in grüngelben Nadeln krystallisirt erhalten, die an der Luft etwas verwittern. Durch warmes Wasser wird es zersetzt in eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Auch beim Kochen der weingeistigen Lösung erleidet es eine Zersetzung, indem sich ein lösliches weifses Salz bildet, das blausaures Chinin zu seyn scheint, und eine schwer lösliche grüne Verbindung sich abscheidet, die dem Anschein nach ein Doppelsalz mit geringerem Chinin-Gehalt ist.

Schwefelsaures Chinin. — a) neutrales. $\dot{Ch}SO_3 + 8$ aq. Kleine, durchsichtige, rechtwinklig 4seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung; zuweilen erhält man es in feinen seidenglänzenden Nadeln. Löslich in 11 Thln. Wasser bei + 12°; leicht löslich in wässrigem Weingeist, schwerer in wasserfreiem Alkohol. Seine Lösung reagirt sauer. An der Luft verwittert es; beim Erhitzen bis + 100° verliert es 44,66 Proc. Wasser.

b) basisches. $\dot{Ch}_2SO_3 + 10$ aq. Krystallisirt beim Erkalten seiner siedend gesättigten Lösung in feinen, leichten, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, die, wenn man sie bis + 100° erhitzt, beim Reiben im Dunkeln leuchten. Es ist in Wasser weit weniger löslich, wie das neutrale Salz; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es nach Baup 740, bei Siedhitze 30 Thle. Wassers zur Auflösung. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, so löst es sich leicht zu einer mit blauer Farbe schillernden Flüssigkeit, die selbst noch bei starker Verdünnung blauen Schiller zeigt. Weingeist von 0,85 specif. Gew. löst bei gewöhnlicher Temperatur 1/60 seines Gewichts, in der Wärme eine viel gröfsere Menge auf. Aether löst es nur in sehr geringer Menge. Das krystallisirte Salz enthält 10 Atome = 19,6 Proc. Wasser. In warmer Luft verwittert es und verliert nach und nach 11¾ Proc. oder 6 Atome Wasser (Baup); beim Erhitzen schmilzt es leicht, und giebt 15,68 Proc. oder 8 At. Wasser aus, während es noch 2 At. Wasser zurückhält, die beim Schmelzen nicht weggehen. Erhitzt man es stärker,

so wird es zersetzt, wobei es eine rothe Farbe annimmt, und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Dieses Salz macht einen bedeutenden Handelsartikel aus. Wegen seines hohen Preises ist es vielen Verfälschungen ausgesetzt, die jedoch leicht zu entdecken sind. Man hat zunächst darauf zu sehen, ob es bei anhaltendem Glühen an der Luft auf Platinblech vollständig, ohne Rückstand, verbrennt; Beimengungen von unorganischen Stoffen, als welche Gyps, Kreide, Boraxsäure vorgekommen sind, bleiben dabei zurück, und können dann leicht ihrer Natur nach erkannt werden. Zucker, Amylum Stearin, Salicin, Mannit u. s. w., mit denen man es vermischt angetroffen, werden entdeckt, indem man das Salz mit conc. rectificirter Schwefelsäure übergiefst; war es rein, so löst es sich ohne Färbung darin auf, während bei Gegenwart von Salicin die Lösung eine rothe, bei Vermischung mit den anderen angeführten Stoffen eine braune oder schwarze Farbe annimmt. Es soll auch mit schwefelsaurem Cinchonin, das man durch Störung der Krystallisation in kleinen Krystallen erhalten hatte, vermischt vorgekommen seyn, eine Verfälschung, die man leicht entdeckt, indem man das Salz mit etwas Ammoniak und Aether schüttelt, wo beim ruhigen Stehenlassen das Cinchonin als ein weifses Pulver auf der Grenze der beiden Flüssigkeiten sich ablagert.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. — Beim freiwilligen Verdampfen der vermischten Auflösungen von schwefelsaurem Chinin und schwefelsaurem Eisenoxyd bilden sich farblose, regelmäfsige Octaëder dieses Doppelsalzes. Das Chinin wäre hiernach mit dem Kali isomorph (Will).

Unterschwefelsaures Chinin. Leicht krystallisirbar, schwer löslich in Wasser.

Phosphorsaures Chinin. Durchsichtige, nadelförmige, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle.

Arseniksaures Chinin. Krystallisirbar, dem phosphorsauren Salz sehr ähnlich.

Salpetersaures Chinin. Leicht lösliches, in kurzen, schiefen, rhombischen Säulen krystallisirendes Salz. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet es sich als ölige, nach dem Erkalten wachsähnliche Masse ab, die unter Wasser sich allmählig in Krystalle verwandelt.

Chlorsaures Chinin. Feine, büschelförmig vereinigte Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse; explodirt bei stärkerem Erhitzen.

Jodsaures Chinin. Man erhält es durch Neutralisiren von Chinin mit wässriger Jodsäure und Verdunsten. Es krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man seine Lösung oder die Lösung anderer Chininsalze mit überschüssiger Jodsäure, so entsteht ein Niederschlag, der ein schwerlösliches saures Salz ist (Serullas).

Kohlensaures Chinin existirt nicht. Der Niederschlag mit kohlensauren Alkalien braust mit Säuren, weil er kohlensaures Alkali enthält

Oxalsaures Chinin. Weifses Pulver, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Weingeist löslich, krystallisirt dann beim Erkalten in Nadeln.

Weinsaures Chinin. Dem vorhergehenden ähnlich, aber löslicher.

Digitized by

Citronensaures Chinin. Kleine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Essigsaures Chinin. Krystallisirt in kleinen seidenglänzenden, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslichen Nadeln. Beim Trocknen verliert es leicht einen Theil seiner Säure.

Chinasaures Chinin. Man erhält es am einfachsten durch wechselseitige Zersetzung von chinasaurem Baryt und schwefelsaurem Chinin. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich meistens in warzenförmigen Krusten ab, die oft an den Rändern hornartig durchscheinend werden. Zuweilen bekommt man es auch in Nadeln krystallisirt, namentlich, wenn die Lösung Säureüberschuss enthält. Löslich bei $+11°$ in $3\frac{1}{2}$ Thln. Wasser und in 8 Thln. Alkohol von 88°. Enthält 8 Atome Wasser (Baup).

Gerbsaures Chinin. Gelblichweifses Pulver, in siedendem Wasser etwas löslich, in Weingeist leicht löslich. *Schn.*

Chinoïdin. Mit diesem Namen belegte Sertürner eine Substanz, die in der rothen und gelben (Königs-?) China enthalten und eine eigenthümliche vegetabilische Salzbase seyn soll. Es soll in der braunen Mutterlauge enthalten seyn, die bei der Chinin-Bereitung von der Krystallisation des schwefelsauren Salzes dieser Base zurückbleibt, begleitet von einer harzähnlichen Materie, von der sie sehr schwer zu trennen ist. Sertürner behandelte die syrupdicke Lauge mit gut präparirter Kohle, wodurch es ihm gelang, die fremde Materie abzuscheiden, worauf er die filtrirte Flüssigkeit mit einem Alkali fällte. Auch stellte er das angebliche Alkaloid durch folgendes Verfahren dar: Gelbe Chinarinde, die zur Entfernung eines Theils der Farbstoffe mit verdünnter Kalilauge in der Wärme behandelt worden, wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug mit einem Ueberschuss von Kreide, und mit frisch gefälltem Eisenoxydul (etwa 1 Loth in Breiform auf 1 Pfund Chinarinde) vermischt, die Flüssigkeit nach dem Absetzen von dem Bodensatz abgegossen, mit Eiweifs geklärt, und hierauf mit Kali gefällt. Den gebildeten Niederschlag löst man in mit dem 5fachen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so dass die Flüssigkeit kaum sauer wird, scheidet den gebildeten Gyps ab, und lässt die Lösung mehre Tage stehen, worauf schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, während das leicht lösliche Chinoidinsalz aufgelöst bleibt. Die Mutterlauge wird mit Kali gefällt, und der Niederschlag zur weitern Reinigung in Alkohol aufgelöst; die alkoholische Lösung wird endlich mit Essigsäure neutralisirt, mit Wasser vermischt, durch Destillation vom Alkohol befreit, dann mit einer gröfseren Menge Wasser verdünnt, und mit Kali niedergeschlagen.

Das so erhaltene Chinoidin ist nach Sertürner hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in Farbe und Geschmack dem Chinin und Cinchonin ähnlich, aber nicht krystallisirbar und von stark alkalischer Reaction. Es bildet mit den Säuren klebrige, leicht schmelzbare, nicht krystallisirbare Salze, und wird daraus durch Alkalien in weifsen Flocken niedergeschlagen, die beim Erwärmen der Flüssigkeit zu balsamartigen Tropfen schmelzen. Es soll sich besonders durch seine kräftige fiebervertreibende Wirkung und dadurch auszeichnen, dass es mehr Säure zur Neutralisation erfordert, wie Chinin und Cinchonin.

Die Versuche Sertürner's wurden später von Henry und Delondre wiederholt. Sie erhielten durch Behandeln der Mutterlauge mit

thierischer Kohle, und Fällen mit Alkali einen weifslichen Niederschlag, der bei Behandlung mit Aether reines Cinchonin zurückliefs, während die Aether-Lösung beim Verdunsten einen gelblichen klebrigen Rückstand gab, der durch Auflösen in Säure, Behandeln mit grofsen Mengen Thierkohle, Fällen mit Alkali und öftere Wiederholung dieser Behandlung alle Eigenschaften des reinen Chinins erlangte. Auch wiesen sie nach, dass die harzähnliche Substanz, die das Chinin und Cinchonin in der Mutterlauge begleitet, die Krystallisation der schwefelsauren Salze dieser Base verhindern. Wurde die Mutterlauge mit Alkali im Ueberschuss behandelt, so löste sich ein grofser Theil dieser Substanz auf, die, durch Säure wieder gefällt, und einer Lösung von reinem, schwefelsaurem Chinin zugesetzt, die Krystallisation desselben bedeutend erschwerte. Diese Versuche, die mit vieler Sorgfalt und mit beträchtlichen Quantitäten der Mutterlauge angestellt wurden, so dass also ein etwa vorhandenes drittes Alkaloid nicht leicht übersehen werden konnte, machen es sehr wahrscheinlich, dass das Chinoidin Sertürner's nichts Anderes ist, als ein Gemenge von Chinin und Cinchonin in Verbindung mit einer Materie, die ihre Eigenschaften modificirt, und sie der Krystallisations-Fähigkeit beraubt.

Auch Geiger, Guibourt u. A. (s. d. Art. Chinin S. 152) haben gezeigt, dass aus der erwähnten Mutterlauge reines Chinin und Cinchonin erhalten werden kann, ohne dass ihre Versuche irgend wie auf die Existenz eines dritten Alkaloids in den Chinarinden hinweisen.

Gleichwohl dürfte dieser Gegenstand noch nicht als ganz abgeschlossen zu betrachten seyn, da das beträchtliche Sättigungsvermögen, das Sertürner an seinem Chinoidin bemerkt haben will, ein bis jetzt nicht erklärter oder widerlegter Umstand bleibt. Die Angabe Sertürner's in dieser Beziehung scheint durch einen Versuch von Koch bestätigt zu werden. Derselbe fand, dass 120 Thle. durch Auflösen in Aether gereinigten Chinoidins 20 Thle. concentrirter Schwefelsäure zur Neutralisation erfordern, wonach das Sättigungsvermögen des sogenannten Chinoidins das des Cinchonins überträfe. Auch dürfte die Angabe Gruner's, dass die *China de Carthagena*, die zu den gelben Chinarinden gehört, ein eigenthümliches Alkaloid enthält, welches gleichfalls durch ein beträchtliches Sättigungsvermögen sich auszeichnet, hier in Betracht kommen. Mag nun übrigens ein drittes Alkaloid in den Chinarinden existiren oder nicht, so viel ist wohl gewiss, dass das nach dem Sertürnerschen Verfahren erhaltene Product eine gemengte Substanz ist, und dieses gilt in noch höherem Grade von dem Niederschlage, der durch directes Fällen der braunen Mutterlauge mit einem Alkali erhalten, und unter dem Namen Chinoidin als Febrifugum häufig und mit Erfolg angewendet wird. Dieser Niederschlag enthält aufser dem problematischen Chinoidin jedenfalls noch Chinin, Cinchonin und eine grofse Menge einer braunen harzähnlichen Substanz.

Dieses officinelle Chinoidin bildet eine braune, harzähnliche, an den Kanten durchscheinende, spröde Masse, die ein schmutzig gelbbraunes Pulver giebt. Es schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, ist in kaltem Wasser fast unlöslich; in heifsem schmilzt es. In Weingeist ist es leicht löslich, in Aether nur theilweise*). *Schn.*

*) Sertürner, neueste Entdeckungen in der Chemie, Physik und Heilk. Bd. 3. Henry u. Delondre in Trommsdorff's neuem Journ. Bd. 22. p. 244. Geiger's Handbuch d. Pharmacie, 5te Aufl. von Liebig. p. 1189.

Digitized by Google

Chinoïlin, *Quinoïline.* — Formel: C_{38} H_{41} N_4. — Organische Base, von Gerhardt als Zersetzungsproduct des Chinins durch Aetzkali entdeckt.

Man erhält es, indem man Chinin in einer Retorte mit 4 Thln. Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt. Das Chinin färbt sich bald, schwitzt und es gehen mit den Wasserdämpfen ölartige, farblose oder schwach gelbliche Tröpfchen über, welche das Wasser milchig trüben. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfende Wasser und das Product ist alsdann kaum gefärbt; vernachlässigt man diese Vorsicht, so schwärzt sich die Masse bald und bläht sich beträchtlich auf, so dass das ölartige Product braun wird. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Wasserstoffgas und, wenn man das Kali nicht ins Schmelzen kommen lässt, so beobachtet man keine Ammoniakbildung.

Wenn das Product braun ist, so rectificirt man es durch rasche Destillation mit Wasser. Will man indessen Salze und namentlich die Platindoppelverbindung darstellen, so ist diese Vorsicht nicht nothwendig; man überlässt die wässrige Flüssigkeit nur 24 Stunden sich selbst, damit das Ammoniak sich verflüchtigen kann.

Das Chinoïlin ist ölartig, fett bei gewöhnlicher Temperatur; es ist schwerer als Wasser und löst sich darin in merklicher Menge, leichter noch in Alkohol und Aether. Sein Geschmack ist sehr scharf und bitter, sein Geruch erinnert an den der Ignatiusbohnen. Es reagirt stark alkalisch, fällt Metalloxyde aus ihren Auflösungen und neutralisirt die Säuren vollständig; im Sättigungsmoment verändert sich sein Geruch auf eigenthümliche Weise und gleicht alsdann dem von frischen Kräutern; die trocknen Salze sind geruchlos. Das Chinoïlin destillirt nicht ohne Veränderung über, namentlich wenn es nicht rein ist; eine gewisse Portion geht unzersetzt über, aber der Rückstand in der Retorte schwärzt sich mehr und mehr, und man verliert viel, wenn man fortfährt ohne Wasser zu destilliren. — Das Chinoïlin scheint nicht giftig zu seyn. Die Umwandlung des Chinins in Chinoïlin geht auf Kosten eines Theils des Kohlenstoffs des ersteren vor sich, der durch den Sauerstoff des Wassers des Kalihydrats verbrannt wird. Der Wasserstoff dieses Wassers entwickelt sich, die gebildete Kohlensäure tritt an das Kali und die übrigen Elemente des Chinins gehen als Chinoïlin über (Gerhardt).

Die Chinoïlinsalze sind ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in strahligen, seidenglänzenden Fasern.

Das Chinoïlinplatinchlorid erhält man von allen Salzen am leichtesten. Man mengt das rohe Chinoïlin, welches durch Stehenlassen sein Ammoniak verloren hat, mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure und setzt alsdann Platinchlorid hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht.

Man erhält so reichliche, hellgelbe Flocken, die man auf einem Filter mit kaltem Wasser auswäscht, sie dann in kochendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst und filtrirt; beim Erkalten setzen sich schöne goldgelbe Nadeln ab, die durch 2 — 3maliges Umkrystallisiren völlig rein werden.

Dieses Salz ist aufserordentlich bitter; im reinen Zustande geruchlos; Alkalien scheiden daraus das Chinoïlin ab; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether.

Es enthält 2 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Platinchlorid (33,0 Proc. Kohlenstoff, 3,1 Wasserstoff und 28,0 Platin) auf 1 Aeq. Chinoïlin: $C_{38} H_{44} N_4 + 2 (H_2 Cl_2, Pt Cl_4)$.

Eine wässrige Auflösung von Chinoïlin wird durch Quecksilberchlorid weifs gefällt; der Niederschlag ist krystallinisch und hängt sich an die Wände des Gefäfses an. Mit einer salzsauren Auflösung des Chinoïlins erhält man, wie es scheint, zwei Quecksilberchlorid-Verbindungen; wenigstens ist der meiste Niederschlag, den man durch Sublimat darin erhält nicht krystallinisch, während die wässrige Flüssigkeit ein Salz zurückhält, das sich beim Verdampfen in atlas glänzenden Schuppen absetzt. *Wl.*

Chinovabitter. Unter diesem Namen beschrieb **Winckler** einen von ihm in der *China nova*, in *Cort. caribaeus* und fast allen ächten Chinarinden aufgefundenen krystallisirbaren Bitterstoff, von welchem **Buchner** j. zeigte, dass er in seinen Eigenschaften mit dem Smilacin übereinkomme. Man erhält es am leichtesten durch Ausziehen der feingepulverten Rinde mit Aether, Destillation des Auszugs, um den Aether wieder zu gewinnen, und Behandeln des Rückstandes mit dem 16fachen Gewicht Alkohols von 80 Proc. Die alkoholische Auflösung wird durch Thierkohle entfärbt, der Alkohol zum gröfsten Theil abdestillirt und die rückständige Auflösung mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt. Das Chinovabitter scheidet sich als weifses Pulver ab, während Chinovasäure an Ammoniak gebunden, in Auflösung bleibt. — **Petersen** (*Annal. d. Pharm. Bd. XVII. p.* 164.) fand bei der Analyse des Chinovabitters 67,537 — 67,605 Kohlenstoff, 8,889 — 8,997 Wasserstoff und 23,574 — 23,398 Sauerstoff, was der Formel $C_{15} H_{24} O_4$ entspricht. Diese Formel unterscheidet sich von der des Smilacins, $C_{15} H_{26} O_5$, nur durch ein At. Wasser, welches das letztere, nach der Analyse desselben Chemikers, mehr enthält. Das Chinovabitter verliert bei 100°, nach **Buchner** j. 8,53 Proc. Wasser. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten des Chinovabitters vergleiche man den Artikel **Smilacin**. *Wl.*

Chinovasäure, *acide kinovique.* — Von **Pelletier** und **Caventou** in der *Cortex Chinae novae* aufgefundene, jedoch noch problematische, organische Säure, die in ihrem Verhalten den fetten Säuren nahe steht. Sie bildet weifse, leichte, in Wasser wenig, in Weingeist und Aether leichter lösliche Flocken. Die alkoholische Auflösung wird durch Wasser gefällt. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht in Wasser löslich, die der alkalischen Erden ziemlich leicht; die chinovasaure Talkerde bringt nur in Bleiessig und in Sublimatlösung einen schwachen Niederschlag hervor. Die Chinovasäure wird durch alle anderen Säuren aus ihren Salzen abgeschieden. (*Journ. de Pharm. T. VII. p.* 112.) *Wl.*

Chinoyl. Als Zersetzungsproduct der Chinasäure von **Woskresensky** entdeckt und untersucht. Formel: $C_3 H_2 O$ oder $C_{12} H_8 O_4$.

Zusammensetzung:

		in 100 Theilen	gefunden	
3 At. Kohlenstoff	229,30	67,09	67,34	67,34
2 » Wasserstoff	12,48	3,65	3,95	3,70
1 » Sauerstoff	100,00	29,26	28,71	29,96
	341,78	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Wenn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so erhält man mit den ameisensäurehaltigen Wasserdämpfen einen Anflug von goldgelben, sublimirbaren Nadeln. Dieser Körper, den Woskresensky Chinoyl genannnt hat, wird bequemer und in gröfserer Menge erhalten, wenn krystallisirte Chinasäure oder irgend ein chinasaures Salz mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl., mit dem halben Gewicht Wassers verdünntem Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung bläht sich stark und heftig auf, es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu feinen, goldglänzenden Nadeln, mit einer sauren, ameisensäurehaltigen Flüssigkeit verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und Sublimation wird diese merkwürdige Verbindung rein erhalten.

Das Chinoyl ist goldgelb, glänzend, schwerer als Wasser, ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimirbar; es schmilzt bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit und verflüchtigt sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Mit wässrigen Alkalien in Berührung löst es sich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, wobei es vollständig zersetzt wird; diese alkalischen Auflösungen hinterlassen nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst und mit Säuren oder Metallsalzen versetzt, braune Niederschläge giebt.

Das Chinoyl wird durch Schwefelsäurehydrat verkohlt; mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in braune unlösliche Flocken. Salpeter- und Salzsäure lösen es mit gelber Farbe, in Silber-, Blei- und Kupferoxyd-Salzen bringt seine wässrige Auflösung keinen Niederschlag hervor; basisch essigsaures Bleioxyd gerinnt damit zu einer gelatinösen, blassgelben Masse.

Chlorgas zersetzt das Chinoyl mit Heftigkeit, unter Bildung von Salzsäure und einer neuen chlorhaltigen Verbindung, die Woskresensky mit Chlorchinoyl bezeichnet. Man erhält dieses letztere, indem man über kalt gehaltenes Chinoyl langsam Chlorgas leitet. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, treibt man durch Erwärmen das Chlorchinoyl aus dem Apparat in die Vorlage.

Das Chlorchinoyl bildet gelbliche, sanft anzufühlende, zerreibliche Blättchen, von durchdringendem, eigenthümlich gewürzhaftem Geruch. Es schmilzt ohne Zersetzung, löst sich schwierig in Wasser, leichter dagegen in Aether und Alkohol. Seine Auflösungen werden durch Metalloxydsalze nicht gefällt. Organische Materien werden durch Chlorchinoyl dunkelroth gefärbt.

Bei der Bildung des Chlorchinoyls sind in 4 At. (oder 1 At.) 3 Aeq. Wssserstoff durch 3 Aeq. Chlor ersetzt worden, unter Abscheidung von 3 Aeq. Salzsäure. 4 At. Chinoyl $C_{12}\ H_8\ O_4 + Cl_{12} = C_{12}\ H_2\ Cl_6\ O_4 + Cl_6\ H_6$. — Woskresensky fand bei der Analyse des Chlorchinoyls in 100 Thln.: 34,01 Kohlenstoff, 0,84 Wasserstoff, 49,44 Chlor und 15,61 Sauerstoff; die Rechnung verlangt 34,53 Kohlenstoff, 0,46 Wasserstoff, 49,97 Chlor und 15,04 Sauerstoff. (*Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S.* 268. und *Journ. f. pr. Chem. Bd. XVIII. S.* 419,)

Wl.

Chiococcin. Aus der Wurzel von *Chiococca racemosa*, die im Handel unter dem Namen *Rad. Caincae* vorkommt, erhielt Brandes durch Behandeln des geistigen Auszugs mit Wasser, Versetzen des Fil-

Digitized by Google

trats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Auflösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des, von dem anfangs niederfallenden Pulver getrennten Auszugs einen gelblich weifsen, unkrystallisirbaren, firnissartigen Rückstand, der zerrieben ein weifses Pulver gab, welches in Säuren sich leicht auflöst uud mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, theils auf der Oberfläche körnig krystallinische, sauer reagirende Masse bildete. Alkalien und Gallustinctur zersetzten diese Verbindung. Das Chiococcin, dessen Existenz noch sehr zweifelhaft ist, ist luftbeständig, von stark bitterm, hinten nach kratzend scharfem Geschmack. Es ist löslich in Wasser und Weingeist, die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln, reagirt schwach alkalisch (?); aus der essigsauren Auflösung wird das Chiococcin durch Ammoniak wieder gefällt. Nach v. Santen ist es mit Emetin identisch und Berzelius vermuthet, dass es nichts Anderes als Caincasäure sey. *Wl.*

Chitin nennt Odier einen Körper, der die Grundlage aller hornartigen Theile der Insecten, wie Flügeldecken, Flügel, Panzer und Haare der Käfer, bilden soll, und welchen man beim Kochen der Flügeldecken von Coleopteren mit einer Aetzkalilösung als Rückstand erhält. Das Chitin beträgt ¼ des Gewichts der Flügeldecken; es ist farblos, durchscheinend, verkohlt in der Hitze, ohne zu schmelzen, und giebt bei der Destillation kein stickstoffhaltiges Product. In der Wärme löst es sich in verdünnter Schwefelsäure und, ohne gelbe Färbung, in Salpetersäure. (Geiger's *Mag. f. Pharm. Bd. V. S.* 301.) Hatchet fand dagegen die Insectenschaalen bestehend aus: 0,64 phosphorsaurem, 0,10 kohlensaurem Kalk, die durch verdünnte Salzsäure entzogen werden, indem 0,26 einer hellgelben, knorpelartigen Substanz zurückbleiben. Diese Angaben sind unvereinbar mit denen von Odier. *S.*

Chlor, nicht metallischer einfacher Stoff (Salzbilder).

Zeichen: Cl. — Atomgewicht = 221,325. Aequivalent, Cl_2 = 442,65.

1774 von Scheele entdeckt. Lange Zeit für einen zusammengesetzten Körper gehalten, bekam es nach einander die Namen: dephlogisticirte Salzsäure, oxydirte Salzsäure, Salzsäuresuperoxydul. 1809 stellten zuerst Gay-Lussac und Thénard die Ansicht auf, dass es als einfacher Körper betrachtet werden könne, ohne dass sie aber dieser Ansicht den Vorzug gaben. H. Davy, ungefähr zu gleicher Zeit mit Untersuchungen über seine Natur beschäftigt, erklärte diese Ansicht entschieden für die richtigere, führte sie vollständig durch und gab den Namen Chlorine (von χλωρος, grüngelb), was später zu Chlor abgekürzt wurde*).

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen vor, aber sehr verbreitet und in grofser Menge. Die am häufigsten vorkommende Verbindung ist das Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz).

Aus dem Kochsalz erhält man das Chlor, indem man ein Gemenge von 3 Thln. Salz und 2 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein in einem

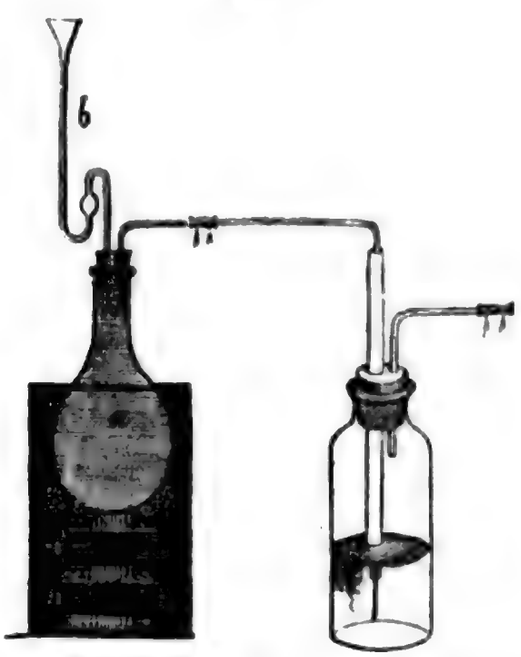
*) Scheele Opuscula I., 247. Gay-Lussac u. Thénard, Récherches physico-chimiques Tom. II. p. 93, auch in Gilbert's Annalen Bd. 32 und 35. H. Davy, in Gilb. Ann. Bd. 35, 36, 39, 43, 45. Berzelius in Gilb. Ann. Bd. 37, 38, 42.

Digitized by Google

Gas-Entwickelungsapparate mit 7 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die mit 3 bis 4 Thln. Wasser verdünnt wird, übergiefst und erwärmt. Der Entwickelungsapparat muss etwas geräumig seyn und anfangs nur gelinde erwärmt werden, weil die Masse leicht schäumt und übersteigt. Man nimmt dazu Kolben oder Retorten, die letzteren mit aufrecht gerichtetem Hals, in dessen Mündung die Gasröhre eingesetzt wird, und tubulirt, um durch den Tubulus eine Eingussröhre einsetzen zu können. In Fabriken wird das Chlor gewöhnlich aus bleiernen Gefäfsen entwickelt (s. Bleichkalk, Thl. I. S. 864). Das Chlorgas muss über einer gesättigten Kochsalzlösung oder über warmem Wasser aufgesammelt werden, weil es von kaltem Wasser, so wie noch rascher von Quecksilber absorbirt wird. Trocknes Chlorgas kann man nur dadurch aufgesammelt erhalten, dass man das Gas durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr und aus diesem in eine mit Luft gefüllte, trockne, etwas enghalsige Flasche vermittelst einer bis auf den Boden der letztern reichenden Gasröhre, leitet, so dass das schwerere Chlorgas, in dem Mafse als es sich ansammelt, die leichtere Luft aus der Flasche verdrängt. Doch erhält man es hierbei stets mehr oder weniger mit Luft gemengt, wenn man nicht einen sehr grofsen Ueberschuss von Chlorgas durch die Flasche leitet. Zu exacten Untersuchungen ist es nur dadurch trocken und rein zu erhalten, dass man die mit Wasser gesperrte Aufsammlungsglocke, die mit einem Hahn versehen seyn muss, durch eine dazwischen luftdicht angebrachte ziemlich lange Chlorcalciumröhre mit einem Gefäfs in Verbindung setzt, welches luftleer gepumpt worden ist, und in welches man dann durch allmähliges Oeffnen der Hähne das Gas langsam eintreten lässt. Häufig ist es auch nöthig, das Chlor von jeder Spur von etwa mitfolgendem Chlorwasserstoffsäuregas befreit zu erhalten; man leitet es dann vor seiner Anwendung in möglichst kleinen Blasen durch eine mit Wasser gefüllte Flasche oder durch eine mit feuchtem Bleichkalk (s. d Art.) angefüllte Röhre.

Die beistehende Figur 5 zeigt einen Chlorentwickelungs-Apparat, verbunden mit einem Waschgefäfs. Der Kolben *a* steht in der Sandkapelle eines Ofens. Er ist mit einer Eingussröhre versehen, die zugleich als Sicherheitsrohr dienen kann, indessen hier nicht unumgänglich nöthig ist. Die mit Kautschuk angebundene Ableitungsröhre wird bis auf den Boden der das Waschwasser enthaltenden Flasche geführt. Durch die eine Oeffnung in dem Kork dieser Flasche ist ein starkes, an beiden Enden offenes, etwa ⅝ Zoll weites Glasrohr gesteckt, dessen untere Mündung unter das Wasser taucht. Durch dieses Rohr, welches für eine etwa folgende, zweite Flasche zugleich als Sicherheitsrohr dient, indem bei einer etwa stattfindenden Zusammenziehung des Gases durch dasselbe Luft eindringen kann, wird das engere Gasleitungsrohr eingeführt. Das Gas wird durch die zweite Röhre im Kork, die vermittelst eines Kautschuk-

Fig. 5.



Digitized by Google

rohrs mit einer weiteren Röhrenleitung verbunden wird, abgeleitet.

Aus Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) erhält man Chlorgas, wenn man in einem Entwickelungs-Apparate zu 1 Thl. sehr fein geriebenem Braunstein ungefähr 6 Thle. schwach rauchender Säure gießt und erwärmt. Hierbei bildet der ganze Sauerstoffgehalt des Superoxyds mit dem Wasserstoff der Säure Wasser, es zersetzt sich 1 Aeq. Mangansuperoxyd mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff, es entstehen 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Manganchlorid, $MnCl_4$, welches sich aber, besonders in der Wärme, theilt in Manganchlorür, $MnCl_2$, welches zurückbleibt, und in Chlorgas, welches weggeht. Man erhält also auf diese Weise nur die Hälfte des Chlors aus der Säure. Man kann aber den ganzen Chlorgehalt bekommen, wenn man die Säure vorher mit so viel Schwefelsäure vermischt, als nöthig ist, um mit dem Braunstein schwefelsaures Manganoxydul zu bilden, nämlich auf 1 Thl. Braunstein 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt wird, und ungefähr 4 Thle. schwach rauchender Salzsäure.

Aus dem Kochsalz bekommt man den ganzen Chlorgehalt. Man hat dabei auf richtige Beschaffenheit des Braunsteins zu achten, dass er wirklich Superoxyd und nicht Manganoxydhydrat sey, von dem man, auf 2 Thle. Salz, $3\frac{1}{2}$ Thle. und dabei ungefähr 9 Thle. Schwefelsäure anwenden müsste. Das Chlornatrium und das Superoxyd werden hierbei in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul verwandelt. Auf 1 At. Kochsalz werden 1 At. Braunstein und 2 At. concentrirte Schwefelsäure verwendet, indessen ist es zweckmäßiger, von letzterer 3 At., d. h. eine solche Menge zu nehmen, dass dadurch saures schwefelsaures Natron entsteht (s. Chlorwasserstoffsäure). Der Vorgang kann auf zweierlei Weise erklärt werden: entweder es dient das eine Sauerstoffatom im Superoxyd zur Oxydation des Natriums, dessen Chlor dabei frei wird, oder die eine Hälfte der wasserhaltigen Schwefelsäure bildet zuerst mit dem Kochsalz, wie ohne Braunstein, in Folge der Zersetzung ihres Wassergehalts schwefelsaures Natriumoxyd und Chlorwasserstoffsäure, und diese letztere verwandelt sich im Moment ihrer Bildung mit dem Superoxyd und der zweiten Hälfte der Schwefelsäure in Chlor, Wasser und schwefelsaures Manganoxydul. In dem erstern Fall ist es also das Natrium des Kochsalzes, in dem zweiten der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, welcher durch das zweite Sauerstoffatom des Braunsteins unter dem Einfluss der Schwefelsäure oxydirt wird. Es ist ungefähr ein ähnlicher Vorgang, wie wenn organische Stoffe in Berührung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zersetzt werden. Nach der letztern Ansicht muss man annehmen, dass bei dieser wechselseitigen Einwirkung Wasser gleichzeitig zersetzt und gebildet werde. Es ist eigentlich derselbe Fall, wie die Chlorentwickelung aus einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Braunstein. Bei der erstern Ansicht, dass sich das Natrium auf Kosten des einen Sauerstoffatoms im Braunstein oxydire, braucht diese Bildung und Zersetzung von Wasser nicht angenommen zu werden. Auch spricht dafür die Thatsache, dass Kochsalz im Dampf von wasserfreier Schwefelsäure geglüht, in schwefelsaures Natriumoxyd verwandelt wird unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von schwefliger Säure, wo also die Oxydation des Natriums im Kochsalz ebenfalls nicht auf Kosten von Sauerstoff von zersetztem Wasser vor sich geht. — Am einfachsten erklärt sich der Vorgang, wenn man die wasserhaltige Schwefelsäure als eine Wasserstoffsäure be-

Digitized by Google

trachtet $= H_2 . SO_4$. Aus $NaCl_2 + MnO_2 + 2\ H_2 . SO_4$ entsteht dann einfach $NaSO_4 + MnSO_4 + 2\ H_2O$ und freies Chlor aus leicht einzusehenden Gründen.

Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas von sehr heftigem, erstickendem Geruch. Sein specif. Gew. ist = 2,440. Bis zu ungefähr ¼ seines Volumens, also durch 4 Atmosphären zusammengedrückt, oder stark abgekühlt, condensirt es sich zu einem dünnen, gelben, mit Wasser nicht mischbaren Liquidum von 1,33 specif. Gew., welches bei — 18° nicht fest wird und welches den galvanischen Strom nicht leitet.

Man erhält es in dieser Form, wenn man getrocknetes Chlorgas durch eine schmale Gasröhre in eine unten zugeschmolzene, etwa 1½ Fuſs lange Glasröhre leitet, die in einem Kältegemisch von gleichen Theilen Schnee und fein gepulvertem, wasserhaltigem Chlorcalcium steht. Nachdem sich ein oder einige Zoll hoch liquides Chlor angesammelt hat, schmilzt man das Rohr, während man es fortwährend in einem Cylinder mit Kältemischung stehen hat, an dem andern Ende, wo man es schon vorher an einer Stelle bedeutend verengert hatte, vor der Glasbläserlampe rasch und sicher zu. Ein anderes Verfahren, wodurch Faraday die Liquification des Chlors zuerst entdeckte *), ist leichter ausführbar. Man füllt ein unten zugeschmolzenes, unter 0° abgekühltes Glasrohr bis zu etwa ⅔ mit stark ausgepresstem Chlorhydrat an, drückt es möglichst stark zusammen und schmilzt dann das andere Ende vor der Lampe zu. Stellt man ein solches Rohr in + 30° warmes Wasser, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und Chlorgas, welches letztere, da es nicht entweichen kann, sich zum gelben Liquidum condensirt und in dem Wasser untersinkt (s. ferner Chlorhydrat). Zu diesen Versuchen muss man starke und besonders gut abgekühlte Röhren nehmen, die man nach dem Zuschmelzen nur sehr langsam erkalten lassen darf, weil sie sonst leicht explodiren. Zuweilen explodiren sie erst nach Jahren ohne äufsere Veranlassung. Dies kann darin seinen Grund haben, dass das Chlor unter dem Einfluss des Lichts allmählig Wasser zersetzt und Sauerstoffgas entwickelt, daher man jedenfalls solche Röhren im Dunkeln und überhaupt mit aller Vorsicht aufbewahren und handhaben muss.

Das Chlor vereinigt sich mit allen übrigen einfachen Stoffen, das Fluor ausgenommen, von dem noch keine Chlorverbindung bekannt ist. Mit den meisten, namentlich mit allen Metallen, vereinigt es sich unmittelbar, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur und häufig unter Feuererscheinung. Phosphor, Arsenik, Antimon, Kalium, Zink, Zinn in vertheiltem, pulverförmigem oder blattförmigem Zustande in Chlorgas gebracht, entzünden sich darin bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennen zu Chloriden. In den meisten Fällen übertrifft es den Sauerstoff an Affinität. Alle stärkeren basischen Oxyde, in Wasser aufgelöst oder darin vertheilt, werden durch Chlorgas zersetzt, entweder unter Bildung eines Chlorürs und eines Superoxyds, oder unter Bildung eines Chlorürs und einer Oxydationsstufe des Chlors. Aus sämmtlichen Alkalien und alkalischen Erden scheidet das Chlorgas in der Glühhitze den Sauerstoff aus und verwandelt sie in Chlorüre. Eisenoxydul, Manganoxydul, Wolframoxyd u. a., in Chlorgas geglüht, zerfallen in Chlorür und eine höhere Oxydationsstufe. Diejenigen Oxyde, die beim Glühen für sich in Chlorgas nicht den Sauerstoff verlieren, wie die Erden, die Kieselsäure, Borsäure, Titansäure

*) Schweigger's Journal für Chemie u. Physik. Bd. 38.

etc., werden dadurch in Chloride verwandelt, wenn ihnen Kohle beigemischt wird, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxydgas. Das Chlor zersetzt alle Brom-, Jod- und Schwefel-Metalle, theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in höherer Temperatur. Da es sich nicht unmittelbar mit dem Kohlenstoff vereinigt, so kann es nicht das Verbrennen von Kohle oder kohlehaltigen Körpern unterhalten. Es ist ohne Wirkung auf weifsglühende Kohle, ein Licht verlöscht darin.

Das Chlor hat eine ausgezeichnet grofse Affinität zum Wasserstoff. Chlorgas und Wasserstoffgas vereinigen sich unmittelbar, im Tageslicht allmälig, im directen Sonnenlicht augenblicklich und unter Feuererscheinung. Auch zersetzt es die meisten Wasserstoffverbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur; selbst das Wasser wird davon zersetzt bei Glühhitze unter Abscheidung des Sauerstoffs, und unter Mitwirkung des Sonnenlichts oder bei Gegenwart eines oxydirbaren Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf diesem Umstande beruht seine zerstörende Wirkung auf die meisten organischen Stoffe bei Gegenwart von Wasser, seine Eigenschaft die gefärbten zu bleichen, die riechenden Ausdünstungen von faulenden organischen Substanzen und die Miasmen zu zerstören (s. Chlorräucherungen) Es beruht darauf seine höchst nachtheilige Wirkung auf die Respirationsorgane; in geringer Menge eingeathmet bewirkt es Husten, Abstumpfung der Geruchsnerven und die Symptome des Katarrh's; in gröfserer Menge kann es Blutspeien und augenblickliche Erstickung bewirken *).

Ohne Gegenwart von Wasser werden viele einfache organische Stoffe von Chlorgas in der Art zersetzt, dass eine bestimmte Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten daraus weggenommen und neue Verbindungen erzeugt werden, die zuweilen in ihre Zusammensetzung eine bestimmte Menge von Chlor aufnehmen. Es giebt sogar Fälle, wo auf diese Weise aller Wasserstoff aus der Verbindung ausgeschieden und durch Chlor ersetzt wird.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Wasser und über seine medicinische Anwendung s. Chlorhydrat und Chlorwasser. *Wr.*

Chlor, Bestimmung desselben. Das freie Chlor ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. In seinen Verbindungen (den Chlorüren und der Chlorwasserstoffsäure) erkennt man es im Allgemeinen an dem weifsen, wie geronnen aussehenden Niederschlag, den ihre mit Salpetersäure sauer gemachte Auflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt. Die kleinste Spur von Chlor wird dadurch angezeigt und abgeschieden; bei sehr geringen Mengen erscheint

*) Das Einathmen von Chlorgas bei seiner Darstellung und bei Versuchen damit ist daher sorgfältig zu vermeiden. Die Entwickelungsapparate müssen vollkommen dicht schliefsen, was man am besten durch an die Verbindungsstellen oder Fugen gehaltenes Ammoniak erkennt; sie können in vielen Fällen so eingerichtet werden, dass der Ueberschuss von sich entwickelndem Chlor in eine grofse, etwas Kalilauge oder Kalkmilch enthaltende Flasche oder unter die Feuerung eines geheizten Ofens geleitet werden kann. Gegen die Wirkungen von eingeathmetem Chlor ist noch am meisten das Einathmen des Dampfs von heifsem Wasser, Chamillenthee u. dgl. und besonders des Alkoholdampfs zu empfehlen. Ammoniak ist hier nicht anwendbar, es vermehrt nur die Reizung. Um sich vor dem Einathmen von Chlorgas zu schützen, kann man einen mit Weingeist befeuchteten Schwamm vor Mund und Nase binden und durch denselben athmen.

Digitized by Google

die Reaction aber nur als eine Trübung oder ein Opalisiren der Flüssigkeit. Dieser Niederschlag ist Chlorsilber = $AgCl_2$, er ist in Wasser und allen verdünnten Säuren ganz unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak; am Licht wird er bläulich, zuletzt schwarz. Er ist ohne Zersetzung schmelzbar.

Die Brom- und Jod-Verbindungen werden durch das Silbersalz eben so vollständig gefällt, wie die Chlorüre, und können damit verwechselt werden. Allein der Niederschlag von Brom- und Jodsilber hat einen schwachen Stich ins Gelbe, der von Brom ist in Ammoniak viel weniger löslich und der von Jod so wenig löslich, dass sich dadurch Chlor und Jod in Verbindungen von einander unterscheiden lassen. Eine Auflösung von Chlorsilber in überschüssigem Ammoniak fällt aus den Jodüren Jodsilber, sie fällt aber nicht die Chlorüre. Brom- und Jodsilber unterscheiden sich aufserdem dadurch von Chlorsilber, dass sie mit Salzsäure übergossen in weifses Chlorsilber verwandelt werden unter Bildung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Flüssigkeit. Wird zu dieser dann tropfenweise Chlorwasser gemischt, so färbt sie sich gelb, rothgelb oder braun durch Abscheidung von Brom oder Jod, die leicht zu erkennen sind.

Auch die in Wasser gelösten einfachen Cyanüre, so wie die Cyanwasserstoffsäure, geben mit Silberlösung einen dem Chlorsilber sehr ähnlichen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, der Cyansilber ist. Er ist aber löslich in den Cyanüren der Alkalien und bildet mit Salzsäure Blausäure. Die Fluorverbindungen dagegen werden durch Silberlösung nicht gefällt.

Die Chlorverbindungen aller Alkalien, Erden und aller Wasser zersetzenden Metalle entwickeln beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure das Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure, und bei gleichzeitigem Zusatz von Mangansuperoxyd als Chlorgas.

Die Chlorverbindungen der Metalloide (die des Selens, Tellurs, Arseniks und Antimons mit inbegriffen) zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Nur die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen des Chlors machen hiervon eine Ausnahme.

Die in Wasser oder Säuren unlöslichen Chlorverbindungen werden durch Glühen mit einem Ueberschuss von trocknem kohlensauren Natron zersetzt unter Bildung von Chlornatrium, welches in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure gesättigt und durch Silbersalz gefällt wird. Oder sie werden zersetzt durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wobei sich im erstern Falle Chlorwasserstoffsäure, im andern Chlorammonium bildet.

In den Salzen der Sauerstoffsäuren des Chlors entdeckt man seine Gegenwart, nachdem man sie durch Glühen in Chlorüre verwandelt hat.

In den organischen Chlorverbindungen lässt sich das Chlor in der Regel erst dadurch nachweisen, dass man den damit verbundenen Körper zerstört. Dies kann geschehen durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, oder am sichersten durch Glühen der Verbindung mit einem Alkali. Da diese Verbindungen meist flüchtig sind, so verfährt man auf die Weise, dass man sie in Dampfform durch eine lange, bis zum Glühen erhitzte Lage von gebranntem reinen Kalk oder kohlensaurem Natron leitet, die Masse mit verdünnter Salpetersäure sättigt, die Lösung von der Kohle abfiltrirt und mit Silbersalz fällt.

Die quantitative Bestimmung des Chlors geschieht fast immer

Digitized by Google

dadurch, dass man es an Silber bindet und als Chlorsilber wägt. Man verfährt auf folgende Weise: die Lösung, welche die durch salpetersaures Silber zersetzbare Chlorverbindung enthält, wird angemessen verdünnt, mit etwas Salpetersäure sauer gemacht, bis zu 50 — 60° erwärmt und unter starkem Umrühren oder Umschütteln, jedoch mit Vermeidung von jedem Verlust, die Silberlösung allmählig zugemischt, so lange noch ein Niederschlag oder eine Trübung erfolgt. Das sich abscheidende Chlorsilber ballt sich auf diese Weise wie geronnen zusammen und sinkt rasch zu Boden, so dass die darüber stehende Flüssigkeit sogleich ziemlich klar erhalten wird. Man stellt sie dann wieder in die Wärme, bis sie sich vollkommen geklärt hat, was man durch wiederholtes Umrühren mit dem Niederschlag befördern kann, lässt sie durch das Filtrum laufen, übergiefst das zurückgebliebene Chlorsilber mit heifsem Wasser und bringt es dann auf das Filtrum. Dieses muss möglichst klein seyn und aus feinem Papier von bekanntem Asche-Gehalt bestehen. War die Flüssigkeit nicht klar, sondern milchig von noch suspendirtem Chlorsilber, so läuft sie gewöhnlich auch trübe durch das Filtrum, man muss sie daher stets vorher sich klären lassen. Bei dem Auswaschen muss man anfangs dem Wasser jedesmal etwas Salpetersäure zusetzen, weil es sonst, besonders wenn man bei der Fällung nicht erwärmt hatte, ebenfalls trüb durchzulaufen pflegt. Das Filtrum mit dem vollkommen ausgewaschenen Chlorsilber wird sehr gut getrocknet und letzteres mit der erforderlichen Vorsicht in einen tarirten, leichten Porcellantiegel geschüttet, indem man sich bemüht, so wenig als möglich an dem Filtrum zurückzulassen. Der Tiegel wird dann über der Spirituslampe bis zum völligen Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt. Anderseits wird das zusammengelegte Filtrum mit einer Spirale von Platindraht umwickelt oder mit einer Pincette am Rande gefasst und in der Weingeistflamme vollständig zu Asche verbrannt, diese auf das Chlorsilber im Tiegel gelegt, mit einigen Tropfen Salpetersäure das beim Verbrennen reducirte Silber oxydirt, durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Chlorsilber verwandelt, abgedampft und wieder zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen, das Gewicht der Filterasche abgezogen und aus dem Gewichte des Chlorsilbers das des Chlors berechnet; das Chlorsilber lässt sich nachher vom Tiegel dadurch leicht ablösen, dass man etwas Salzsäure darauf giefst und Zink hineinstellt, wodurch es bald zu Metall reducirt wird.

Hätte man freies Chlor in Gasform quantitativ zu bestimmen, was selten vorkommen mag, auch dem Volum nach nicht möglich ist, so würde man es langsam von Ammoniak im Ueberschuss absorbiren lassen, das freie Ammoniak dann mit Salpetersäure sättigen und das Chlor durch Silber fällen.

Die Trennung des Chlors von Brom und Jod siehe bei diesen Artikeln. In Bezug auf die Trennung von Brom ist noch hinzuzufügen, dass die Thl. I. S. 960 angegebene Methode leichter auf die Weise ausführbar ist, dass man aus dem zusammengeschmolzenen gewogenen Gemenge von Brom- und Chlorsilber das Silber reducirt, indem man ein Stück reines Zink darauf legt und es mit sehr schwacher Salzsäure übergiefst. Das reducirte Silber wird zerkrümelt, mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser ausgekocht, geglüht und gewogen. Man berechnet dann die Chlormenge, die es aufnehmen würde, bestimmt den Gewichtsunterschied zwischen dem berechneten Chlorsilber und dem erhal-

Digitized by

tenen Gemenge von Brom- und Chlorsilber und rechnet auf die beim Brom angegebene Weise (Berzelius).

Um geringe Mengen von Chlor in Bromverbindungen aufzufinden und quantitativ zu bestimmen, kann man die Eigenschaft des Chroms, mit Chlor, aber nicht mit Brom, eine flüchtige Verbindung zu bilden, anwenden. Man vermischt die wasserfreie chlorhaltige Bromverbindung mit einem Ueberschuss von saurem chromsauren Kali, bringt das Gemenge in eine kleine tubulirte Retorte, übergiefst es mit rauchender Schwefelsäure und destillirt, indem man das Destillat in verdünntem Ammoniak auffängt. Das übergehende Chlorid verwandelt sich damit in Salmiak und chromsaures Ammoniak, welches sich sogleich durch die gelbe Färbung zu erkennen giebt. Man verdunstet im Wasserbade, erhitzt das Salz mit etwas Salzsäure und Alkohol, wodurch Chromchlorür entsteht, aus dem man in der Siedhitze das Chromoxyd durch kaustisches Kali fällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen wird es gewogen und aus seinem Gewicht der Chlorgehalt berechnet (H. Rose). *Wr.*

Chlor — Wirkung desselben auf Aether und Aetherarten. — Die Einwirkung des Chlors auf das Aethyloxyd ist von Malaguti studirt worden (s. Chloräther). Derselbe untersuchte ferner sein Verhalten gegen die neutralen Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren. Er fand, dass ein Theil derselben sehr leicht von Chlor angegriffen wird, nämlich der Ameisenäther, Benzoëäther, Brenzschleimäther, Camphoräther, Essigäther und Oenanthäther. Hierbei erstreckt sich in der Regel die Einwirkung des Chlors zunächst auf das Aethyloxyd, welchem 4 At. Wasserstoff entzogen und durch 4 At. Chlor ersetzt werden. Die Producte sind schwere, neutrale Oele, die bei der Zersetzung mit Kalilösung keinen Alkohol, dagegen stets Essigsäure geben, die neben der Säure der ursprünglichen Aetherart mit Kali verbunden ist. Dies beweist, dass jene Oele keinen Aether mehr enthalten, weshalb die von Malaguti denselben gegebenen Benennungen: Chlorameisenäther, Chlorbenzoëäther, Chlorbrenzschleimäther, Chlorcamphoräther, Chloressigäther und Chloroenanthäther nicht der richtige Ausdruck ihrer Constitution sind. Sie sind jedoch für die nähere Beschreibung derselben beibehalten worden. Das constante Auftreten der Essigsäure als Zersetzungsproduct jener Oele macht dagegen wahrscheinlich, dass sie, neben der Säure des Aethers, aus dem sie entstanden sind, Acetyloxydchlorid (Chloräther $= C_4H_6OCl_4$) enthalten, welches unter Zersetzung mit 2 At. Wasser in Essigsäure übergeht. Bezeichnet $\overline{\times}$ die Säure einer Aetherart, so ist die Formel der durch Chlor daraus entstandenen Verbindung $= \overline{\times} + C_4H_6OCl_4$. Bei einigen Aetherarten wird jedoch nicht nur das Aethyloxyd, sondern auch die Säure vom Chlor angegriffen. Die Producte liefern alsdann bei der Zersetzung mit Kali neben Essigsäure nicht die ursprüngliche Säure der Aetherart, sondern ein saures chlorhaltiges Oel, das von Malaguti als eine Säure betrachtet wird (s. Chloroenanthsäure, Chlorbrenzschleimsäure). Die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren verhalten sich, mit Chlor behandelt, ganz analog denen des Aethyloxyds. Die Producte geben, mit Kali zersetzt, Ameisensäure anstatt Essigsäure.

Berzelius glaubt in beiden Fällen die Producte der Einwirkung des Chlors als Verbindungen von Oxyden mit Chloriden erkennen zu

Digitized by Google

müssen, ähnlich der der Schwefelsäure oder der Chromsäure mit den entsprechenden Chloriden des Schwefels und des Chlors, und schlägt vor, diese Körper Acichlorüre und Acichloride zu nennen (*20ter Jahresbericht.* 1841. *S.* 479).

Einige Aetherarten, wie Brenzcitronäther, Citronäther, Brenzweinäther, Schleimäther und Oxaläther widerstanden bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich der Einwirkung des Chlors. Als jedoch der Oxaläther (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 37. *S.* 66.) in erhöhter Temperatur und directem Sonnenlicht behandelt wurde, so vertauschte er seinen ganzen Wasserstoffgehalt gegen Chlor. Dieser Umstand, sowie die Beobachtung von Laurent, der im Korkäther 2 At. H durch 2 At. Cl ersetzte, und Regnault's Resultate bei der Behandlung des Chloräthyls und des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs (Oel des ölbildenden Gases) mit Chlor, machen es wahrscheinlich, dass der Wasserstoff der Aetherarten durch Chlor successiv entzogen und ersetzt werden kann. Man würde dadurch eine entsprechende Reihe und Anzahl neuer Verbindungen erhalten, von welchen Malaguti nur einen Theil dargestellt und beschrieben hat (vergleiche Chloräther und *Ann. d. Chem. u. Pharm Bd.* 32. *S.* 15 — 72).

Die Wirkung des Chlors auf Chloräthyl (Chlorwasserstoffäther) ist von Regnault (s. ebendaselbst *Bd.* 33. *S.* 312.) studirt worden. Er entzog dem Chloräthyl successiv den ganzen Wasserstoffgehalt, der durch Aequivalente von Chlor ersetzt wurde. Die dabei entstehenden Producte bilden folgende Reihe:

		Formel.	Dampfdichte.	Specif. Gew.	Siedpunkt.
	Éther hydrochlorique (Chloräthyl) . . .	$C_4H_{10}Cl_2$	2,219	0,874 bei 5°	11°
1.	» » monochloruré (Chloraldehyd) .	$C_4H_8Cl_4$	3,478	1,174	64°
2.	» » bichloruré (Acetylchlorid) . . .	$C_4H_6Cl_6$	4,530	1,372	75°
3.	» » trichloruré	$C_4H_4Cl_8$	5,799	1,530	102°
4.	» » quadrichloruré . .	$C_4H_2Cl_{10}$	6,975	1,604	146°
5.	» » perchloruré (anderthalb Chlorkohlenstoff) .	C_4Cl_{12}		1,619	122°

Jedes Glied entspricht 4 Vol. Dampf.

Das erste Product hat Regnault Aldehydchlorid genannt. Ueber seine Darstellung und Eigenschaften s. Chloraldehyd. Es dient zur Darstellung der folgenden Verbindungen, indem eine beträchtliche Menge desselben in einem Cylinder unter einer Schicht Wasser, mit Chlor gesättigt wird. Der Cylinder ist mit einem abgekühlten Recipienten verbunden, der ein bei der Einwirkung entstehendes flüchtiges Product aufzunehmen bestimmt ist. Nachdem diese Einwirkung ungefähr zwei Tage gedauert hat, wird die Flüssigkeit destillirt und durch Fractionirung des Destillates, indem man das erste und das letzte Viertel des Uebergehenden ent-

Digitized by Google

fernt, erhält man das zweite Product, den Éther hydrochlorique bichloruré (Acetylchlorid = $C_4H_6Cl_6$). Derselbe wird von einer weingeistigen Kalilösung nur langsam angegriffen und zerlegt, indem Chlorkalium und Essigsäure entstehen. Der, bei der Destillation der vorhergehenden Verbindung beseitigte, erste und letzte Theil des Destillats dient zur Darstellung des dritten und vierten Productes, wobei ein Haupthinderniss der Umstand darbietet, dass die Menge der mit Chlor behandelten Substanz um vieles abgenommen hat, wodurch die Scheidung mittelst Destillation äufserst erschwert wird. Man ist genöthigt, von Zeit zu Zeit eine Analyse der Substanz zu machen, um die gewünschte Chlorstufe nicht zu überschreiten. Das fünfte und Endproduct, der anderthalb Chlorkohlenstoff, wird aus der bei der Einwirkung des Chlors verflüchtigten, im Recipienten verdichteten Flüssigkeit durch weitere Behandlung mit Chlor erhalten. Diese Verbindung entsteht auch, wenn Chloräthyl mit einem Ueberschuss von Chlorgas in einer Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Durch Behandlung des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs (Oel d. ölb. Gases) mit Chlor stellte Regnault ebenfalls eine Reihe von Verbindungen dar, in welchen der Wasserstoff successiv durch Chlor ersetzt ist und welche gleiche Zusammensetzung und Dampfdichte wie die oben beschriebenen haben. Sie unterscheiden sich von jenen jedoch wesentlich durch ein abweichendes specifisches Gewicht und ihr Verhalten gegen Kali. Hieraus geht hervor, dass die chemische Constitution der Verbindungen beider Reihen verschieden ist, und Regnault findet darin namentlich den Beweis, dass das Chloräthyl kein ölbildendes Gas enthält. *S.*

Chloraceplatin (Acechlorplatin nach Zeise; Mesityloxyd-Platinchlorür.) Zusammensetzung und Formel: $C_6H_{10}O$, $PtCl_2$ (Zeise in *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 33. *S.* 29).

Diese Verbindung entsteht, wenn reines, wohl getrocknetes, Platinchlorid mit Aceton zu einer breiartigen Masse angerührt und in einem verschlossenen Gefäfse 30 bis 40 Stunden lang digerirt wird. Es findet Erhitzung und Entwicklung eines flüchtigen, die Augen reizenden Körpers sowie von Salzsäure statt, und aus der schwarzbraunen dickflüssigen Masse scheidet sich ein brauner, krystallinischer Absatz. Er wird auf einem Filter mit Aceton gewaschen, wodurch er eine gelbe Farbe annimmt, sodann in heifsem Aceton gelöst, aus welchem beim Erkalten das Chloraceplatin in reinem Zustande in kleinen Krystallen anschiefst. Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper sich ausschied, sowie das zum Abwaschen verwendete Aceton liefern beim Eindampfen durch Destillation noch etwas Chloraceplatin, wovon man im Ganzen ungefähr 20 Procent des verwendeten Platinchlorids erhält.

Das Chloraceplatin ist geruchlos, von metallisch herbem Geschmack, verbrennt mit grünlicher Flamme und hinterlässt metallisches Platin. Im Kolben erhitzt beginnt seine Zersetzung bei 200°, und bei steigender Hitze hinterlässt es einen schwarzen Rückstand von Platinkohlenstoff (Platincarburet = PtC_2). Dabei wird brennbares Gas entwickelt und ein braunes Destillat erhalten, das mit Wasser geschüttelt einen ölartigen Körper abscheidet. Von Wasser wird das Chloraceplatin nur in sehr geringer Menge aufgelöst und die gelbgefärbte Auflösung zersetzt, besonders beim Erwärmen, indem sie eine schwarze Farbe annimmt.

Es scheidet sich ein schwarzer pulverförmiger Körper ab, den Zeise Aceplatinoxydul nennt. Aether löst nur sehr wenig Chloraceplatin, Alkohol etwas mehr, besonders beim Erhitzen, und beim Erkalten setzt es sich unverändert wieder ab. Aceton löst davon $^1/_{30}$ bei gewöhnlicher Temperatur und nur weniges mehr in der Hitze auf. Von concentrirter Salzsäure wird es, auch in der Siedhitze nicht verändert. Die Auflösung des Chloraceplatins in Aceton giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, rein gelben, bald schwarzbraun werdenden Niederschlag; von starker Salpetersäure wird seine Auflösung nicht verändert. Auflösungen von Chlorkalium und Chlornatrium nehmen mehr Chloraceplatin auf, als Wasser für sich, und scheinen damit Doppelverbindungen zu bilden. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt giebt es einen schwarzen, pulverförmigen Körper, der mit dem Aceplatinoxydul viele Aehnlichkeit hat. In Aceton gelöst, und mit Ammoniak behandelt giebt das Chloraceplatin einen gelben, krystallinischen Körper, den Zeise Acechlorplatin-Ammoniak nennt, der auch beim Vertheilen von Choraceplatin in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol erhalten wird. Doch entsteht dabei zuweilen in gröfserer Menge ein dunkelrother, salzartiger Körper. Wässriges Ammoniak und trocknes Ammoniak mit Chloraceplatin in Berührung veranlassten nicht die Bildung der gelben Ammoniakverbindung.

Die schwarzbraune Flüssigkeit, aus welcher das Chloraceplatin bei seiner Darstellung sich ausschied, enthält, neben Salzsäure und unverändertem Aceton, einen in Wasser unauflöslichen Körper, der damit gewaschen und getrocknet eine harzähnliche Masse bildet, die nach Zeise 3 bis 4 verschiedene Stoffe zu enthalten scheint und von ihm Platinharz genannt worden ist. S.

Chloracetyloxyd. $C_4H_6OCl_4$ (Acetyloxydchlorid). Von Malaguti entdecktes Product der Einwirkung des Chlors auf Aether. Die ölartige Flüssigkeit zerlegt sich mit Kalium in gasförmiges Acetyloxydchlorür ($C_4H_6OCl_2$) und in Chlorkalium. S. Chloraether.)

Chloracetylsäure, Chloressigsäure, *acide chloracétique*. Formel: $C_4Cl_6O_3 + aq$.

Zusammensetzung des Hydrats (Dumas).

			in 100 Th.
4 At.	Kohlenstoff*)	303,42	14,84
6 »	Chlor	1327,92	64,98
2 »	Wasserstoff	12,50	0,61
4 »	Sauerstoff	400,00	19,57
1 At.	Chloracetylsäure	2043,84	100,00

Von Dumas entdeckt. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat, indem der Wasserstoff der Essigsäure hinweg genommen und durch seine Aequivalente an Chlor ersetzt wird; das Hydratwasser bleibt in der neuen Verbindung. Zur Darstellung der Chloracetylsäure setzt man reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trocknem Chlorgase im Sonnenlichte aus, indem man die Essigsäure (0,8 — 0,9 Grm. der letztern auf 1 Litre Chlor) in 5 — 6 Litre fassende

*) Als Atomgewicht des Kohlenstoffs ist in allen folgenden Formeln der organischen Verbindungen die Zahl 75,354 angenommen.

Digitized by Google

und mit einem Glasstöpsel verschliefsbare Flaschen bringt und verschlossen in die Sonne stellt. Nach 24 Stunden finden sich die Wände der Gefäfse mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen bedeckt, während auf dem Boden eine mehr oder minder beträchtliche Quantität einer schweren Flüssigkeit sich befindet. Beim Oeffnen der Flaschen entweicht, neben einem reizenden erstickenden Dampfe, Kohlensäure und salzsaures Gas. Man lässt die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Auflösung von Chloracetylsäure, welche freie Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure enthält. Diese Auflösung lässt man im leeren Raum, neben Schalen mit trockenem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetylsäure krystallisirt. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr krystallisiren will, destillirt man sie mit wasserfreier Phosphorsäure, welche etwas Wasser aufnimmt und die Oxalsäure zersetzt. Die flüchtigere Essigsäure geht zuerst über, zuletzt kommt Chloracetylsäure, die man krystallisiren lässt und endlich, zur Entfernung aller anhängenden Essigsäure, die Krystalle, zwischen Fliefspapier eingewickelt, 24 Stunden ins Vacuum legt. Die Essigsäure wird von dem Papier eingesogen und die Krystalle sind reine Chloracetylsäure.

Die Chloracetylsäure bildet farblose, rhomboëdrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfliefslich an feuchter Luft; sie färbt die Zunge weifs, zerstört die Oberhaut und wirkt blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend, erstickend und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichenden Eigenschaften. Die Krystalle schmelzen bei 45 — 46°, und werden erst bei 42 — 43° wieder fest; ihr Siedpunkt ist bei 195 — 200°, ihr spec. Gew. im geschmolzenen Zustande (bei 46°) ist 1,517. Mit überschüssigen Alkalien erwärmt erleidet die Chloracetylsäure eine sehr merkwürdige Umsetzung: sie zerlegt sich in Formylchlorid und Kohlensäure, oder man erhält Chlormetall, ameisensaures und kohlensaures Alkali (Dumas). Bringt man Kaliumamalgam (auf 150 Th. Quecksilber 1 Th. Kalium) mit einer wässrigen Auflösung von Chloracetylsäure zusammen, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird alkalisch, ohne dass sich Gas entwickelte, und die Flüssigkeit enthält alsdann Chlorkalium und essigsaures Kali gelöst (Melsens). *J. L.*

Chloracetylsaure Salze. — Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser durch 1 Aeq. der Base ersetzt wird; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äufseren Verhalten grofse Aehnlichkeit mit den essigsauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, obwohl mit gröfserer Leichtigkeit; die Säure vereinigt sich mit Ammoniak, mit Aethyl- und Methyloxyd.

Chloracetylsaures Aethyloxyd, $C_4Cl_6O_3$, AeO. — Man erhält es leicht, wenn man Alkohol, Chloracetylsäure und Schwefelsäure oder auch Alkohol, Schwefelsäure und ein chloracetylsaures Salz destillirt. Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet die Aethyloxydverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, welches in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther sehr ähnlich ist.

Chloracetylsaures Methyloxyd, $C_4Cl_6O_3$, MeO, erhält man,

Digitized by Google

wie die vorhergehende Verbindung, durch Destillation von Holzgeist, Chloracetylsäure und etwas Schwefelsäure als ölartige, farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Chloracetylsaures Ammoniak, $C_4Cl_6O_3$, N_2H_8O + 4 aq. — Dieses Salz krystallisirt beim Abdampfen der mit Aetzammoniak neutralisirten Säure an der Luft oder im leeren Raum. Mit überschüssigem Ammoniak erwärmt zerlegt sich die Säure, es destillirt Formylchlorid und kohlensaures Ammoniak über. Die Chloracetylsäure enthält nämlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlensäure: $C_4Cl_6H_2O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_6$.

Chloracetylsaures Kali, $C_4Cl_6O_3$, KO + aq. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Krystallen, welche in trockener Luft unveränderlich sind, in feuchter aber zerfliefsen. Zersetzt sich mit einer schwachen Explosion beim Erhitzen; mit einem Ueberschuss von Kalilauge gekocht, erhält man, indem der gröfste Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali.

Chloracetylsaures Silberoxyd, $C_4Cl_6O_3$, AgO. — Durch Auflösen von Silberoxyd in der concentrirten wässrigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raum, bei Abschluss des Lichts, erhält man glänzende Blätter oder krystallinische Körner dieses Salzes; es ist wenig im Wasser löslich und verpufft beim Erhitzen; mit Alkohol benetzt bleibt nach dem Abbrennen des Alkohols reines Silber. *J. L.*

Chloräther I. Mit diesem Namen wurde früher das ölartige, mehr oder minder reine Product der Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas (CH_2) bezeichnet, welches von Morin, Dumas, J. L. und Regnault untersucht worden ist. Nachdem festgestellt war, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch CH_2Cl ausgedrückt wird, erhält er, je nach den verschiedenen Ansichten über seine Constitution, verschiedene Formeln und Benennungen, wie: Chlorkohlenwasserstoff; Elaylchlorür = $C_2H_4 + Cl_2$ (Berzelius); Chlorätherin = $C_4H_8 + Cl_4$ (Mitscherlich); Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff = $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$ (Regnault); chlorwasserstoffsaures Chloréther as (Laurent); Acetylchlorür-Chlorwasserstoff = $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$ (J. L.), s. Oel d. ölbild. Gases. Auch das ölartige Product der Einwirkung des Chlors auf Alkohol in der Kälte wird mitunter Chloräther genannt (s. Salzäther, schweren). *S.*

Chloräther II. *Éther chloruré.* Acetyloxydchlorid (J. L). Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf Aether. Von Malaguti dargestellt und analysirt (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm Bd.* 32. *S.* 15).

Zusammensetzung:

		In 100 Theilen.
4 At. Kohlenstoff	303,420 ...	22,88
6 » Wasserstoff	37,438 ...	2,82
1 » Sauerstoff	100,000 ...	7,54
4 » Chlor	885,300 ...	66,76
	1326,158 ...	100,00

Durch reinen, wasserfreien Aether wird gewaschenes und getrocknetes Chlor geleitet, welches im Anfang gänzlich absor-

Digitized by Google

birt wird, indem sich die Flüssigkeit gelb färbt und an Volum zunimmt. Nach mehrstündiger Einwirkung vermindert sich die Absorption, während allmählig eine Entwickelung von Salzsäuregas beginnt, die endlich so stürmisch wird, dass in diesem Zeitpunkt die Abkühlung der Flüssigkeit auf einige Grad unter 0 nothwendig ist. Gleichzeitig entwickeln sich Dämpfe von Chloräthyl. So wie bei fortschreitender Einwirkung die Entwickelung dieser beiden gasförmigen Körper nachlässt, wird eine Unterstützung der Einwirkung des Chlors durch Wärme erforderlich. Die Flüssigkeit wird daher auf 90° erhitzt und mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis ihr Siedpunkt 100° zu überschreiten beginnt. Malaguti bedurfte für 100 Grammen Aethers, einer 40stündigen Einwirkung des Chlors. Das Product ist eine gelbe, saure, rauchende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Zur Entfernung des überschüssigen Chlors und anderer flüchtiger Einmengungen wird sie der Destillation im Wasserbad unterworfen, wobei man vorsichtig die Temperatur erhöht, bis die erste Spur einer dunkleren Färbung sich zeigt, was bei 135° bis 142° der Fall zu seyn pflegt. Dabei tritt kein constanter Siedpunkt der Flüssigkeit ein, sondern die Temperatur derselben steigt bis zum Anfang ihrer Zersetzung, der durch Färbung und Entwickelung von Salzsäure bezeichnet ist. Der so weit erhitzte Chloräther wird nachher mit reinem Wasser gewaschen, bis er vollkommen neutral ist, und im leeren Raum, über Aetzkalk und Schwefelsäure, getrocknet.

Der Chloräther ist eine farblose, klare Flüssigkeit, und hat einen angenehmen, fenchelartigen Geruch und Geschmack, und eine Dichte von 1,5008. Mit Wasser in Berührung zersetzt er sich nach und nach, wobei nur Producte entstehen, die in Wasser löslich sind. (Salzsäure und Essigsäure?) Von einer alkoholischen Kalilösung wird der Chloräther sogleich zersetzt, indem Chlorkalium und essigsaures Kali entstehen. $C_4H_6OCl_4 + 3\,KO = C_4H_6O_3, KO + 2\,Cl_2K$. Für sich mit trocknem Ammoniak in Berührung, erleidet der Chloräther unter Erhitzung, Schwärzung und Entstehung weifser Dämpfe, eine, wie es scheint, weiter gehende Zersetzung. Der in wasserfreiem Alkohol aufgelöste Chloräther wird durch trocknes Ammoniak nicht zersetzt. Chloräther in wässrigem Weingeist gelöst, oder mit feuchtem Ammoniakgas zusammengebracht, veranlasst die Bildung von Salmiak und essigsaurem Ammoniak.

Kalium entzieht dem Chloräther 2 At. Chlor, indem ein neuer gasförmiger Körper entsteht, dessen Formel $C_4H_6OCl_2$ ist und den Malaguti Unterchloräther (*éther souschloruré*) genannt hat. Durch Chlor wird der Chloräther, selbst bei 12 Stunden lang fortgesetztem Zuleiten desselben, in einer Temperatur von 90° bis 95°, nicht zersetzt. Die concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in Salzsäure und Kohle, welche letztere die Säure verdickt und schwarz färbt. Schwefelwasserstoff in Berührung mit Chloräther veranlasst die Entstehung von zwei neuen krystallinischen Körpern. Malaguti, der beide analysirte, giebt dem ersten die Formel: $C_4H_6OCl_2S$ und den Namen Chlorschwefeläther (*éther chlorosulfuré*) s. d. Den zweiten, dessen Zusammensetzung durch $C_4H_6OS_2$ ausgedrückt wird, nannte er Schwefeläther (*éther sulfuré*).

Bildung des Chloräthers. Nach Malaguti entsteht der Chloräther nicht direct durch die Einwirkung von Chlor auf Aether, sondern

Digitized by Google

es wird zuerst eine Zwischenstufe einer Chlorverbindung gebildet, deren Zusammensetzung $C_4H_8OCl_2$ ist und die Malaguti Halbchloräther genannt hat, obgleich es ihm nicht gelang, dieselbe zu isoliren. Allein Darcet hat unter dem Namen Chlorätheral (s. d.) einen Körper beschrieben, der in der That genau diese Zusammensetzung hat. Die Annahme der Existenz des Halbchloräthers erklärt leicht und vollständig alle bei der Darstellung des Chloräthers auftretenden Erscheinungen und Producte. Zu letzteren gehören aufser der Salzsäure, dem Halbchloräther, Chloräther und Chloräthyl, noch Chloral und Aldehyd, welche sich im rohen Chloräther nachweisen lassen. Beim Waschen desselben mit Wasser veranlasst nämlich die Zersetzung des Chlorals die Entstehung von Chloroform, welches in Oeltropfen sich abscheidet und weiter in Ameisensäure zersetzt wird. Die Entstehung aller oben aufgezählten Producte ist übrigens das Resultat einer sehr verwickelten Einwirkung des Chlors und der alsbald auftretenden Salzsäure, nicht allein auf den Aether, sondern auch auf die ersten Zersetzungsproducte desselben. Der Umstand, dass dabei Salzsäure und Wasser im Entstehungsmoment mit anderen Körpern zusammentreffen, erleichtert namentlich die Bildung neuer Verbindungen. Die folgenden, von Malaguti aufgestellten Gleichungen geben von diesen gegenseitigen Einwirkungen und deren Resultaten die deutlichste Darstellung:

I. $\underbrace{C_4H_{10}O}_{\text{Aether}} + \underbrace{Cl_4}_{\text{Chlor}} = \underbrace{C_4H_8OCl_2}_{\text{Halbchloräther}} + \underbrace{H_2Cl_2}_{\text{Salzsäure}}$

II. $\underbrace{H_2Cl_2}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{C_4H_{10}O}_{\text{Aether}} = \underbrace{C_4H_{10}Cl_2}_{\text{Chloräthyl}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$

III. $\underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{C_4H_8OCl_2}_{\text{Halbchloräther}} = \underbrace{H_2Cl_2}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Aldehyd}}$

IV. $\underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{Cl_{12}}_{\text{Chlor}} = \underbrace{H_6Cl_6}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{C_4Cl_6H_2O_2}_{\text{Chloral.}}$

Aldehyd und Chloral entstehen jedoch in verhältnissmäfsig geringer Menge, weil durch die gleichzeitige Einwirkung von Chlor auf den Halbchloräther, dieser in Chloräther übergeführt wird.

Constitution des Chloräthers. Malaguti betrachtet als Radical des Chloräthers eine Verbindung von C_4H_6O, deren Hydrat der Aldehyd $= C_4H_6O + H_2O$ ist. Den gewöhnlichen Aether nennt er ein Hydrür jener Verbindung und giebt ihm daher die Formel $C_4H_6O + H_4$, darin 4 Atome Wasserstoff in besonderer, leicht entziehbarer und ersetzbarer Weise enthalten sind. Je nachdem dies nun ganz oder theilweise, durch einen oder durch mehre Körper geschieht, entstehen: der Halbchloräther, Unterchloräther, Chloräther, Chlorschwefeläther und der Schwefeläther ($C_4H_6OS_2$), deren Zusammensetzung oben angegeben wurde. Der Alkohol wäre das Hydrat jenes Hydrürs, also $= (C_4H_6O + H_4) + H_2O$. Mit Chlor behandelt liefert er keinen Chloräther, weil dieser sich mit dem Hydratwasser des Alkohols sogleich zersetzen würde. Dagegen ersetzt das Chlor den H des Radicals und bildet C_4Cl_6O, welches sich mit dem Hydratwasser des Alkohols zu Chloral $= C_4Cl_6O + H_2O$ verbindet, während die 4 At. Wasserstoff des Hydrürs, mit Chlor verbunden, als Salzsäure abgeschieden werden. —

Digitized by Google

Berzelius (s. *Ann. d. Pharm. Bd.* 32. *S.* 72) giebt eine andère Vorstellungsweise über die Constitution des Chloräthers, wonach er ihn in die Classe der Verbindungen von Oxyden mit Chloriden stellt. Indem er die Atome des Chloräthers ($C_4H_6OCl_4$) verdreifacht, erhält er: $C_{12}H_{18}O_3Cl_{12}$, d. i. eine Verbindung von:

1 At. Essigsäure, AcO_3 = 4 C + 6 H + 3 O, mit
2 » Acetylchlorid, $AcCl_6$ = 8 C + 12 H + 12 Cl

1 At. AcO_3 = 2 At. $AcCl_6$ = 12 C + 18 H + 12 Cl + 3 O.

Diese Ansicht führt Berzelius auch bei dem Chlorschwefeläther und den Verbindungen durch, die Malaguti bei der Einwirkung von Chlor auf zusammengesetzte Aetherarten erhielt.

Am einfachsten erscheint es jedoch, das Acetyl = C_4H_6 als Grundlage des Chloräthers, so wie der übrigen oben genannten Verbindungen anzusehen. In der That ist das Radical des Aethers, nachdem es durch Chlor 4 At. Wasserstoff verloren hat, in ein neues Radical umgewandelt, für dessen Verbindungen die Benennung: Aether, unpassend erscheint. Es genügt, die Formeln und Namen jener Verbindungen, nach diesem Grundsatz, hier aufzuführen, um die Stellung anzudeuten, welche sie in der organischen Chemie einnehmen.

C_4H_6	= Acetyl = Ac
C_4H_6O	= Acetyloxyd
$C_4H_6Cl_2$	= Acetylchlorür
$C_4H_6O + H_2O$	= Acetyloxydhydrat (Aldehyd)
$C_4H_6O + H_2Cl_2$	= Acetyloxyd-Chlorwasserstoff (Halbchloräther M.)
$C_4H_6O + Cl_2$	= Acetyloxydchlorür (Unterchloräther M.)
$C_4H_6O + Cl_4$	= Acetyloxydchlorid (Chloräther M.)
$C_4H_6O + O_2$	= Essigsäure
$C_4H_6O + \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ S \end{matrix} \right.$	= Acetyloxyd-sulfochlorür (Chlorschwefeläther M.)
$C_4H_6O + S_2$	= Acetyloxyd-sulphid (Schwefeläther M.)

S.

Chloräther al. Product der Einwirkung von Chlor auf Acetylwasserstoffgas (ölbildendes Gas), d'Arcet, (*Ann. d. Pharm. Bd.* 28. *S.* 82).

Es wird erhalten, wenn man rohes Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel der holl. Chemiker) im Wasserbade rectificirt. Als Rückstand bleibt eine erst bei 180° constant siedende Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt das Chloräther al darstellt. Es ist sehr dünnflüssig, farblos, hell, von eigenthümlich süfslich ätherartigem Geruch, der an den des süfsen Weinöls erinnert; es lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender grüner Flamme. Durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure wird es zersetzt. Nach der Analyse von d'Arcet ist seine Formel: $C_4H_3OCl_2$. Dies ist die Zusammensetzung des von Malaguti hypothetisch angenommenen Halbchloräthers) (Acetyloxyd-Chlorwasserstoff = $C_4H_6O + Cl_2H_2$) s. Chloräther. Auch lässt sich dieser Körper als eine Verbin-

dung betrachten von Acetyloxydhydrat (Aldehyd) $= C_4H_6O + H_2O$
mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. holl. Chem.) $= C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2$
oder von Malaguti's Chloräther (Acetyloxydchlorid) $= C_4H_6O + Cl_4$
mit Aethyloxyd $= C_4H_{10}O$.

Dieser Körper erfordert noch eine genauere Untersuchung. *S.*

Chlorätherid. Das Product der Zersetzung des wässrigen Alkohols durch Destillation mit unterchlorigsaurem Kalk hat von Mitscherlich diesen Namen erhalten. Seine Zusammensetzung ist $= C_2H_2Cl_6$. Es ist daher identisch mit dem Formylchlorid (s. d.) *S.*

Chlorätherin. Mehre Chemiker nennen das ölbildende Gas (C_4H_8) Aetheringas und das Product der Einwirkung des Chlors auf dasselbe: Chlorätherin $= C_4H_8 + Cl_4$ (s. Chloräther I. und Oel d. ölbild. Gases). *S.*

Chlorätheroid. Wenn Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. ölbild. Gases) durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt wird, so erhält man das Acetylchlorür, eine ölartige, sehr flüchtige, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

$$\underbrace{C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2}_{\text{Acetylchlorür-Chlorwasserstoff}} + \underbrace{KO}_{\text{Kali}} = \underbrace{C_4H_6Cl_2}_{\text{Acetylchlorür}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{KCl_2}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Dieses Acetylchlorür hat von Mitscherlich den Namen Chlorätheroid erhalten (s. Oel d. ölbild. Gases). *S.*

Chloräthyl, (Aethylchlorür, Chlorwasserstoff-Aether, leichter Salzäther, leichte Salznaphtha). Verbindung des Aether-Radicals mit Chlor. Schon den älteren Chemikern bekannt.

Formel: $C_4H_{10}Cl_2$. Zeichen $AeCl_2$

Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff	303,42	37,53	= 45,25 Aethyl
10 » Wasserstoff	62,39	7,72	
2 » Chlor	442,65	54,75	
1 At. Chloräthyl	= 808,46	100,00.	

1 Vol. Chloräthylgas besteht aus ½ Volumen Chlorgas u. ½ Vol. Aethylgas; das spec. Gewicht des Gases ist nach der Rechnung = 2,2349, nach dem Versuch 2,219.

Das Chloräthyl ist bei gewöhnlicher Sommertemperatur ein Gas, unter + 11° ist es ein Liquidum. Im liquiden Zustande ist es farblos, höchst dünnflüssig, riecht durchdringend ätherartig, etwas knoblauchartig, hat 0,874 spec. Gewicht bei + 5°, mischt sich nicht mit Wasser, welches aber $\frac{1}{24}$ seines Gewichts davon auflöst und einen kühlenden gewürzhaften Geschmack bekommt. Es siedet schon bei der Wärme der Hand, sein Siedpunkt ist = 11°. Sein Gas brennt mit leuchtender, grüngesäumter Flamme. Mit Alkohol ist es mischbar.

Durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt es in gleiche Volumina Chlorwasserstoffgas und ölbildendes Gas. Mit den Auflösungen der kaustischen Alkalien bildet es langsam Chlorür und Alkohol. In Gasform mit Chlorgas vermischt und sogleich dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, entzündet es sich und verbrennt mit Flamme. Wird das Gemisch vorher 24 Stunden lang im Dunkeln gelassen und dann dem Sonnenschein ausgesetzt, so wird es in krystallisirendes Kohlenses-

Digitized by Google

quichlorür (C_2Cl_6) und Chlorwasserstoff verwandelt (Laurent). Wird unter dem Einfluss des Sonnenlichts ein Strom von Chlorgas mit einem Strome von Chloräthylgas im Ueberschuss zusammengeleitet, so entsteht als nächstes und wesentlichstes Product ein farbloses Liquidum von 1,174 spec. Gewicht und + 64° Siedpunkt, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Oel des ölbildenden Gases hat, nämlich $C_2H_4Cl_2$ oder $C_4H_8Cl_4$ (Regnault) (siehe Chloraldehyd). Chloräthylgas, in eine erwärmte Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol geleitet, bildet damit Chlorkalium und Einfach-Schwefeläthyl. Mit Kalium-Sulfhydrat bildet es Aethyl-Sulfhydrat (Mercaptan) (Regnault).

Das Chloräthyl entsteht durch wechselseitige Zersetzung von Alkohol (Aethyloxyd-Hydrat) und Chlorwasserstoffsäure. Der Wasserstoff der Säure bildet mit dem Sauerstoff des Aethyloxyds Wasser, Chlor und Aethyl treten zu Aethylchlorür zusammen, und das Hydratwasser des Alkohols wird abgeschieden. Die Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise: man sättigt abgekühlten Alkohol vollständig mit Chlorwasserstoffsäuregas, oder man vermischt Alkohol mit dem gleichen Volum liquider rauchender Salzsäure und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation. Dies geschieht in einer Retorte oder einem Kolben, deren Mündung mit einer Gasröhre versehen ist, die auf den Boden einer dreihalsigen Flasche von dem Rauminhalt des Destillationsgefäfses reicht, die halb mit Wasser gefüllt wird und zur Reinigung des Aethers von Alkohol und Salzsäure dient. Durch den Tubulus der Retorte oder durch eine zweite Oeffnung im Kork des Kolbens steckt man ein Sicherheitsrohr. Durch den zweiten Tubulus der Flasche geht ebenfalls ein Sicherheitsrohr, durch den dritten eine gebogene Gasröhre, die das Chloräthylgas in eine trockne schmale, enghalsige Flasche leitet, welche mit Eis oder Schnee umgeben wird. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, bringt man die Flüssigkeit in gelindes Sieden und setzt die Operation so lange fort, als noch Aether gebildet wird und übergeht. Das Wasser in der Mittelflasche muss ungefähr 20° Temperatur haben, damit es nicht zu viel Aether absorbirt. Kommt es darauf an, ihn vollkommen trocken zu haben, so hätte man die Wasserflasche und das Aufsammlungsgefäfs durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr zu verbinden, durch welches das Aethergas hindurchgehen muss. Das Chloräthyl ist in gewöhnlichen, selbst sehr gut schliefsenden Flaschen schwer zu verwahren, jedenfalls ist es nothwendig, den Stöpsel mit Blase oder Kautschuk zu überbinden und die Flasche auf den Stöpsel zu stellen. Ehe man ausgiefst, muss sie stets vorher bis 0° abgekühlt werden. Am besten ist es, diesen Aether in Glasröhren zu füllen, die an dem einen Ende zu einer langen, schmalen Spitze ausgezogen sind, die alsdann zugeschmolzen wird. Man bekommt ungefähr 12 Procent vom Gewicht des Alkohols an Chloräthyl.

Die anderen älteren Methoden durch Destillation von Kochsalz mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure oder durch Destillation von Alkohol mit den Chloriden von Zinn, Antimon, Arsenik, Eisen etc. sind weniger zu empfehlen, weil das Chloräthyl dabei gewöhnlich durch Aether verunreinigt erhalten wird, den man nicht abscheiden kann. *Wr.*

Chloral. Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf wasserfreien Alkohol. Entdeckt von J. L. (*s. Ann. d. Pharm. Bd. I. S.* 191). Analysirt von J. L. und von Dumas (*s. Ann. d. Pharm. Bd. I. S.* 205. und *Bl.* 16. *S.* 167).

Zusammensetzung:

		In 100 Theilen.
4 At. Kohlenstoff	303,42 . . .	16,45
2 „ Wasserstoff . . .	12,48 . . .	0,68
2 „ Sauerstoff.	200,00 . . .	10,85
6 „ Chlor	1327,95 . . .	72,02
1 At. Chloral =	1843,85 . . .	100,00

1 Volum seines Dampfes wiegt nach der Bestimmung von Dumas 5, 13.

Zur Darstellung des Chlorals wird in reinen, vollkommen wasserfreien Alkohol trocknes Chlorgas geleitet. Der Alkohol befindet sich entweder in einer tubulirten Retorte, oder in einer zweischenklichen Röhre, durch deren kürzeren, senkrecht stehenden Schenkel das Chlor in den schief liegenden, längeren 1¼ Zoll weiten Theil der Röhre, welche den Alkohol enthält, geleitet wird. Das Chlor wird am zweckmäfsigsten aus dem Gemisch von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure entwickelt, und nachdem es ein Zwischengefäfs passirte, durch concentrirte Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet. Das mit beginnender Einwirkung reichlich entweichende Salzsäuregas wird durch eine lange Röhre in einen Luftzug oder ins Freie geleitet. Das Absorptionsgefäfs wird anfangs durch kaltes Wasser abgekühlt. Später befördert man die Einwirkung des Chlors durch gelindes Erwärmen. Sobald das Chlor, selbst beim Sieden der Flüssigkeit ungeändert durch dieselbe geht, ist die Operation beendigt. Hierzu ist ausserordentlich viel Chlor erforderlich und 8 Unzen Alkohol bedürfen eines, mindestens 12 Stunden lang, anhaltend und lebhaft entwickelten Stromes. Der Rückstand erstarrt meistens zu einer weifsen hrystallinischen Masse, und wird mit dem zwei- bis dreifachen Volum von Schwefelsäurehydrat in einem verschliefsbaren Gefäfs gehörig geschüttelt. Beim gelinden Erwärmen dieser Mischung scheidet sich unreines Chloral als farblose, oben schwimmende Schicht ab. Es wird abgenommen und für sich eine Zeitlang im Sieden erhalten, um freie Salzsäure oder Alkohol auszutreiben, sodann zur Befreiung von Wasser mit einem gleichen Volum Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen. Das Destillat ist Chloral, welches zur Entfernung von darin noch enthaltener freier Salzsäure über fein gepulverten Aetzkalk rectificirt wird. Dabei unterbricht man die Destillation, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt erscheint, und erhält als Product das reine Chloral.

Das Chloral ist eine ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, durchdringend angenehmem Geruch, der die Augen zu Thränen reizt; sein Geschmack ist anfangs schwach fettartig, später ätzend; auf Papier erzeugt es einen bald verschwindenden Fleck. Seine Dichte ist bei 18° = 1,502; es siedet bei 94° und destillirt unverändert. Das Chloral mischt sich mit Aether und Alkohol und es löst in der Wärme Schwefel, Phosphor und Jod, wie es scheint, ohne Veränderung auf. Leitet man die Dämpfe von Chloral über erhitzten Kalk oder Baryt, so werden diese Materien glühend, es entwickelt sich Kohlenoxydgas unter Abscheidung von Kohle, und das Oxyd findet sich in Chlormetall verwandelt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral Acetyloxydhydrat (Aldehyd), darin der Wasserstoff des Acetyloxyds er-

Digitized by Google

setzt ist durch seine Aequivalente von Chlor. Es bietet in dieser Hinsicht grofse Analogie mit der Chloracetylsäure (Chloressigsäure) von Dumas dar, in welcher ebenfalls die Wasserstoffatome des Radicals ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Chlor. Bei der Bildung des Chlorals wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, die mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in Acetyloxydhydrat verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chloral übergeht. Versuche, das Aldehyd direct durch Behandlung mit Chlor in Chloral zu verwandeln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben, indem die Bestandtheile jenes Körpers sich schnell in andere Materien umsetzen. Man erhält dabei Gemenge von Chloral mit anderen chlorhaltigen Producten. Auch bei der Behandlung des Aethers mit Chlor entsteht etwas Chloral, welchem nach Malaguti die Bildung von Aldehyd ebenfalls vorangeht (s. Chloräther). Wasserhaltiger Alkohol liefert mit Chlor kein Chloral, sondern je nach dem Grade seiner Verdünnung verschiedene Producte: mit 10 — 12 Thln. Wasser verdünnt, giebt er mit Chlor lediglich Aldehyd und Salzsäure, und bei einem Ueberschuss von Chlor geht ein Theil des Aldehyds in Essigsäure über. Weingeist von 80 — 85 Proc. liefert beim Sättigen mit Chlor den sogenannten schweren Salzäther.

Berzelius betrachtet das Chloral als eine Verbindung eines Körpers, den er Formylchlorid ($= C_2H_2Cl_2$) nennt, mit 2 At. Chlorkohlenoxyd: ($C_2H_2Cl_2 + 2\ CCl_2O = C_4Cl_6O_2H_2$).

Das Chloral kann für sich ohne Zersetzung nicht aufbewahrt werden. Nach einiger Zeit erstarrt es zu einer weifsen, durchscheinenden, porzellanartigen Masse, dem sogenannten unlöslichen Chloral. Diese Verwandlung geht ebenso in hermetisch verschlossenen als in offenen Gefäfsen vor, ohne dass man dabei eine Gasentwickelung oder eine Gewichtszunahme beobachtet. Dieser Körper entsteht besonders leicht, wenn der bei der Darstellung des Chlorals mit Chlor gesättigte Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt, in offenen Gefäfsen ruhig stehen gelassen wird, wo alsdann die über der Schwefelsäure schwimmende ölartige Schicht sehr bald zu unlöslichem Chloral erstarrt. Durch Waschen mit Wasser scheint dasselbe eine Zersetzung zu erleiden, indem das Wasser dabei eine saure Reaction annimmt; mit Wasser und Alkohol gewaschen trocknet es zu einem weifsen, fettig anzufühlenden Pulver aus, was einen schwachen ätherartigen Geruch behält. Es ist in diesem Zustande höchst schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird durch Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzt. Wird es für sich oder mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch und die übrigen Eigenschaften des Chlorals besitzt und nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarrt. Das unlösliche Chloral wird von ätzenden Alkalien aufgelöst und zersetzt, indem hierbei Ameisensäure und je nach der Concentration der Kalilauge mehr oder weniger Formylchlorid gebildet wird. Beim Schmelzen mit Kali bemerkt man kein Formylchlorid; in diesem Falle scheint sich ein anderes Product zu erzeugen, das sich im Kali mit brauner Farbe löst. — Nach seiner Entstehungsweise sollte das unlösliche Chloral dieselbe Zusammensetzung haben, wie das Chloral. Allein die Differenzen, welche die Analyse dieses Körpers darbietet, scheinen dies nicht zu bestätigen, wenn man nicht annimmt, dass die Behandlung mit Wasser oder mit Alkohol eine Veränderung in der Zusammensetzung bedingt habe. Nach

Digitized by Google

den nahe übereinstimmenden Analysen von Dumas und von J. L. lässt sich seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}Cl_{16}H_8O_7$ ausdrücken, so dass er aus 3 At. Chloral entstanden sein kann, von welchen sich nach dem Hinzutreten von 1 At. Wasser 2 At. Chlor getrennt haben.

Mit Wasser vereinigt sich das Chloral ohne Zersetzung und bildet damit das Chloralhydrat, welches nach Dumas aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser besteht. Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht löst sich anfänglich darin auf und erstarrt nach einigen Augenblicken damit zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig krystallinischen Masse, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist und daraus durch Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure in grofsen rhomboidalen Krystallen wieder erhalten wird. Dieses Hydrat entsteht auch bei der Darstellung des Chlorals in Folge der Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den noch unzersetzten Alkohol, wodurch Wasser und Aethylchlorür gebildet werden. Die Auflösung des Chloralhydrats in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, mischt sich ohne Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd und erleidet durch Kochen mit Quecksilberoxyd keine Veränderung. — Das trockne Chloralhydrat kann der Destillation ohne Veränderung unterworfen werden. Mit kaustischen Alkalien erwärmt, zerlegt es sich in Formylchlorid, Chlormetall und ameisensaures Alkali.

$$\underbrace{C_4H_2Cl_6O_2}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = C_4H_4Cl_6O_3 = \underbrace{C_2H_2Cl_6}_{\text{Formylchlorid.}} + \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Das neben dem ameisensauren Alkali entstehende Chlormetall scheint ein secundäres Zersetzungsproduct des Formylchlorids zu seyn. Bei einem directen Versuche verhielt sich die Menge des Chlors in dem Chlormetall zu dem des Chlorals, aus dem es entstanden war, wie 1 : 6, und auf 1 At. Chlormetall erhielt man 2,15 At. ameisensaures Alkali. Hieraus geht hervor, dass aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali gebildet wurden: 3 At. Chlormetall, 7 At. ameisensaures Kali und 5 At. Formylchlorid. *S.*

Chloraldehyd. $C_4H_8Cl_4$. (Aldehydchlorid; *Éther hydrochlorique monochloruré.*) Regnault erhielt diese Verbindung, indem er Chloräthylgas in einem passenden Apparate mit Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzte. Hierbei findet unter Freiwerden von Salzsäure eine heftige Einwirkung statt, deren Resultat eine ätherische Flüssigkeit ist, die aus Chloraldehyd besteht, welche meist eine kleine Menge einer an Chlor reicheren Verbindung enthält, besonders wenn nicht darauf geachtet wurde, dass bei der Darstellung stets ein Ueberschuss von Chloräthyl vorhanden war. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen, im Wasserbad rectificirt und zur Befreiung von Salzsäure über Aetzkalk destillirt. Man entfernt die ersten Tropfen des Destillats und das letzte Viertel desselben, welches die weniger flüchtige chlorreichere Verbindung enthält.

Das reine Chloraldehyd ist farblos, sehr flüssig von ganz ähnlichem Geruch wie der Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. ölb. Gases) von süfsem, pfefferartigem Geschmack. Sein specif. Gew. ist 1,174 bei 17°; es siedet bei 64°. Das beobachtete specif. Gew. seines Dampfes ist 3,478.

Das Chloraldehyd ist isomer mit dem Acetylchlorür-Chlorwasser-

Digitized by Google

stoff, von welchem es sich jedoch durch Ungleichheit des Siedpunktes und sein Verhalten gegen Kalium und gegen die alkoholische Lösung des Kalihydrats unterscheidet, da es mit beiden ohne Zersetzung destillirt werden kann (vergl. Chloraldehyden).

Ueber die beim weiteren Einwirken des Chlors auf Chloraldehyd entstehenden Producte s. Chlor, Wirkung desselben auf Aether Bd. II. S. 174 und *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 33. *S.* 310. *S.*

Chloraldehyden (Acetylchlorür. Formel $C_4H_6Cl_2$. Symb. $Ac\,Cl_2$).

Wenn chlorwasserstoffsaures Acetylchlorür (Oel d. ölb. Gases) mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mehre Tage bei niederer Temperatur in Berührung bleibt, so zerlegt sich die Salzsäure dieser Verbindung mit dem Kali in Wasser und Chlorkalium, das sich krystallinisch absetzt, und in Acetylchlorür, welches in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich das Acetylchlorür als Gas, dem Weingeist- und Wasserdämpfe beigemischt sind. Leitet man die durch die Erwärmung erzeugten Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht Acetylchlorür unzersetzt hindurch, während Weingeist und Wasser von der Schwefelsäure aufgenommen werden.

Das Acetylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von knoblauchartigem Geruch. Es ist schwer entzündlich und brennt mit trüber, rother, am Saume grün gefärbter Flamme; sein specif. Gew. im Gaszustande ist 2,166; bei — 17° verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Kalium zerlegt das Gas, wenn es darin erhitzt wird, indem Chlorkalium entsteht, Kohle niedergeschlagen wird und Naphtalin sich entwickelt und sich in Krystallen ansetzt.

Leitet man das Acetylchlorürgas durch einen mit Antimonperchlorid gefüllten Apparat, so wird es davon vollständig und mit Wärmeentwickelung absorbirt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Acetylchlorür und einer neuen Verbindung ist. Die Zusammensetzung der letztern ist: $C_4H_6Cl_6$. Sie ist eine Verbindung von Salzsäure mit Formylchlorür ($2\,C_2H_2Cl_2 + Cl_2H_2$) s. dieses. Regnault, welcher das Acetylchlorür entdeckte, hat es Chloraldehyden genannt (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 33. *S.* 315). *S.*

Chloramilal. Product der Einwirkung des Chlors auf das Fuselöl der Kartoffeln (Amyloxydhydrat). Das Oel wird durch Chlor unter Schwärzung und Entwickelung von Salzsäure zersetzt. Die Verbindung, welche man nach vollendeter Einwirkung des Chlors erhält, stellt eine braune ölartige Flüssigkeit dar, die schwerer ist als Wasser. Sie verliert ihre saure Reaction, wenn sie mit Wasser und einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen wird. Ihr Siedpunkt ist bei 180°; sie ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen bringen in salpetersaurem Silberoxyd anfänglich keinen Niederschlag hervor, allein nach längerer Zeit bildet sich Chlorsilber. Cahours, der dieselbe Verbindung darstellte und analysirte, fand sie bestehend aus 44,17 C, 6,10 H, 11,35 Cl, 38,38 O; er berechnete darnach die Formel; $C_{10}H_{17}O_2Cl_3$ und nannte die Verbindung Amylal, weil sie ihm dem Chloral zu entsprechen schien, obgleich er die Einwirkung des Chlors für eine nicht

vollendete hält (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 30. *S.* 299. und Fuselöl der Kartoffeln). *S.*

Chlorammonium, chlorwasserstoffsaures oder salzsaures Ammoniak, Salmiak, *Sal ammoniacum*, ein Salz, welches bis im vorigen Jahrhundert nur aus Aegypten in den Handel kam, wo es aus dem salmiakhaltigen Rufs von der Verbrennung des Kameelmistes erhalten wurde. In Europa wurde die erste Salmiakfabrik 1759 zu Braunschweig errichtet. — Der Salmiak ist ein häufiges Product der Vulcane; am Aetna, Vesuv, auf Lipari, in den Vulcanen der Bucharei und von Südamerika findet man häufig in Spalten und Höhlungen Sublimate von Salmiak.

Aequivalent = N_2H_8, Cl_2 = 669,60. Zusammensetzung:

1 Aeq. Chlor . . .	442,65	66,11		1 Aeq. Chlorwasserstoff	67,97
1 Aeq. Ammonium	226,95	33,89	oder	1 Aeq. Ammoniak . . .	32,03
1 N_2H_8 . Cl_2 =	669,60	100,00		1 N_2H_6 . H_2Cl_2	100,00

Im sublimirten Zustande bildet der Salmiak durchscheinende, stänglich krystallinische, zähe Massen. Bei sehr langsamer Sublimation gröfserer Mengen erhält man ihn in regulären Octaëdern. Aus seiner Lösung in Wasser und Weingeist krystallisirt er in derselben Form öfters mit den Würfelflächen, jedoch sind die Krystalle selten ausgebildet und mit ebenen Flächen versehen, sondern bilden gewöhnlich unregelmäfsige, federförmige octaëdrische Aggregationen. Aus Harn oder einer Harnstofflösung krystallisirt er in Würfeln. Er hat einen scharf salzigen Geschmack. Er ist löslich in 3 Thln. Wasser von 19° unter starker Kälteerzeugung. Siedendes Wasser löst sein gleiches Gewicht. In Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er verflüchtigt sich noch unter der Glühhitze, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung; sein Gas ist geruchlos. Mit den kaustischen Alkalien und alkalischen Erden erhitzt, entwickelt er Ammoniak, mit den kohlensauren kohlensaures Ammoniak. Mit den wasserfreien Basen giebt er dabei 16,78 Proc. Wasser. Mit metallischem Eisen erhitzt, giebt er Eisenchlorür, Ammoniak und Wasserstoffgas. Er ist das Material zur Darstellung des Ammoniaks und aller seiner Verbindungen, er wird aufserdem in der Färberei, bei einigen Metallarbeiten, zur Bereitung von Eisenkitt und als Medicament angewendet. Im Handel kommt er theils in 20 bis 50 Pfund schweren, durch Sublimation erhaltenen convex-concaven Kuchen, theils als Krystallpulver oder auch in der Form von Zuckerhüten vor. Guter Salmiak muss vollkommen farblos seyn und sich ohne Rückstand verflüchtigen. Nicht selten ist er verunreinigt durch Eisenchlorid, durch eingemengte Kohle oder empyreumatische Producte, der krystallisirte besonders durch Kochsalz und Glaubersalz.

Der Salmiak entsteht beim Zusammentreten von Chlorwasserstoffsäuregas und Ammoniakgas; die Gase vereinigen sich dabei zu gleichen Mafsen und unter starker Erhitzung.

Die technische Gewinnung des Salmiaks geschieht auf mehrfache Weise; gewöhnlich wird er im Zusammenhang mit anderen technisch chemischen Operationen mehr als Nebenproduct erhalten. Das Material dazu ist in der Regel das rohe kohlensaure Ammoniak, erhalten durch trockne Destillation von Thierstoffen bei der Fabrikation von Blutlaugensalz und besonders von Beinschwarz. — Knochen oder Hörner, Klauen,

Hufe, Lederabfälle, getrocknetes Blut, getrocknete Cadaver u. dgl. werden bei Glühhitze der Destillation unterworfen in grofsen eisernen Blasen oder Cylindern, die mit Condensationsapparaten von verschiedener Einrichtung, z. B. mit einer Reihe, gleich einem Woulf'schen Apparat durch Rohre mit einander in Verbindung stehender Fässer, versehen sind, worin sich ein sehr stinkendes Oel und kohlensaures und essigsaures Ammoniak, theils in wässriger Lösung, theils in fester Form condensirt, welche Producte von Zeit zu Zeit herausgenommen oder abgezapft werden. Die bei dieser Destillation sich entwickelnden, nicht condensirbaren, äufserst stinkenden Gase werden zur Zerstörung angezündet oder unter die Feuerung geleitet. Das feste kohlensaure Ammoniak wird in der braunen wässrigen Flüssigkeit aufgelöst und das aufschwimmende stinkende Oel abgeschöpft. In manchen Gasfabriken benutzt man die bei der Gasbereitung aus Steinkohlen erhaltene, kohlensaures und andere Ammoniaksalze enthaltende, wässrige Flüssigkeit zur Salmiakgewinnung. Bei Wien gewinnt man das wässrige kohlensaure Ammoniak durch Destillation von gefaultem Harn.

Die Verwandlung des kohlensauren Ammoniaks in Salmiak geschieht auf mehrfache Weise.

1) Hat der Fabrikant wohlfeile Salzsäure, z. B. von der Soda-Gewinnung, so sättigt er die ammoniakalische Flüssigkeit unmittelbar mit der Säure, was aber nicht in der Nähe von Wohnungen geschehen kann wegen des ungeheuern Gestankes, den die mit stinkendem Oel imprägnirte Kohlensäure bei ihrer Entwickelung verbreitet. Es scheidet sich dabei auch liquides Oel ab, welches abgeschöpft wird. Aus der braunen Lösung, nachdem sie durch Abdampfen bis zum Maximum concentrirt ist, krystallisirt beim Erkalten ein brauner, unreiner Salmiak, der in einem Ofen bis nahe zum Verflüchtigen erhitzt wird, wobei das Brandöl entweicht oder zerstört wird. Die Masse wird dann in Wasser gelöst mit Thier- oder frisch ausgeglühter Holzkohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft, wodurch der Salmiak farblos erhalten wird. Man lässt ihn abtropfen und trocknen, oder rührt ihn, wenn er in Hutform gebracht werden soll, mit siedendem Wasser zu einem Brei an, den man in glasirte Formen von Thon einträgt und darin erstarren lässt.

2) Die Ammoniakflüssigkeit wird mit der Mutterlauge von der Kochsalzgewinnung (aus Salzsoolen und Meerwasser), die Chlormagnesium und Chlorcalcium enthält, oder auch mit Chlorcalciumlösung, die öfters als Nebenproduct in Fabriken erhalten wird, vermischt, wodurch kohlensaure Erden gefällt werden und in der Flüssigkeit Salmiak entsteht, der durch Abdampfen gewonnen und durch nachherige Sublimation oder auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Lösungen mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver gereinigt wird. Bei dem Abdampfen der rohen Salmiaklauge muss von Zeit zu Zeit von Neuem kohlensaures Ammoniak zugesetzt werden, wodurch eine vollständigere Abscheidung des empyreumatischen Oels und Zersetzung aufgelöster Metallsalze, besonders von Eisensalz von den Kesseln, bewirkt wird.

In einer Fabrik im Elsass wird Salmiak als Nebenproduct bei der Leimbereitung gewonnen, auf die Weise, dass man Knochen mit roher Salzsäure auszieht, wodurch die Knochenerde aufgelöst wird und der Knorpel zurückbleibt, der nachher zu Leim gekocht wird. Die salzsaure Knochenerdelösung aber wird mit roher Ammoniakflüssigkeit vermischt, wodurch Salmiak entsteht und die phosphorsaure Kalkerde niederfällt,

die nun in diesem vertheilten, leicht zersetzbaren Zustande zur Phosphorgewinnung angewendet wird.

3) Man bereitet aus dem rohen kohlensauren Ammoniak schwefelsaures Ammoniak und verwandelt dieses nachher durch Zersetzung mit Kochsalz in Salmiak, wobei man schwefelsaures Natron als Nebenproduct erhält. Die Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks geschieht entweder unmittelbar durch Sättigen mit verdünnter roher Schwefelsäure oder freie Schwefelsäure enthaltenden Abfällen, oder vortheilhafter dadurch, dass man die Ammoniakflüssigkeit mit gemahlenem Gyps vermischt oder durch Lagen von Gyps filtrirt, wodurch sich beide leicht wechselseitig zersetzen in unlöslichen kohlensauren Kalk und in schwefelsaures Ammoniak, welches aufgelöst bleibt. Diese Flüssigkeit wird nun mit einer hinreichenden, durch Proben gefundenen Menge von Kochsalz versetzt und bei Siedhitze bis zu einem gewissen Grade eingedampft, wobei das Glaubersalz zuerst herauszukrystallisiren anfängt, welches fortwährend aus der Lauge herausgekrückt wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis eine Probe zeigt, dass Salmiak krystallisiren will. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich dieser aus, ohne dass Glaubersalz anschiefst, weil dieses in der Siedhitze nicht löslicher ist als bei 30°. Man nimmt den Salmiak heraus und schüttet ihn zum Abtropfen auf ausgespannte Leinwand.

Die übrig bleibenden braunen Mutterlaugen, die noch viel Glaubersalz und Salmiak enthalten, werden so oft wieder den neu in Arbeit genommenen Flüssigkeiten zugemischt, bis sie zuletzt nur Glaubersalz enthalten, welches für sich gereinigt und benutzt wird. Der so erhaltene, noch sehr unreine Salmiak wird entweder durch Sublimation oder durch *Behandeln* seiner Lösung mit ausgeglühter Holzkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bei welchem letzteren Verfahren nur Gefäfse von Holz, Steingut oder Zinn anwendbar sind. Diese Gewinnungsweise hat man auch auf die Weise abgeändert, dass man die Flüssigkeit, welche das Glaubersalz und den Salmiak enthält, zur Trockne verdunstet und die gemengte Salzmasse der Sublimation unterwirft, wobei das schwefelsaure Natron zurückbleibt.

4) Mehrentheils pflegt man den Salmiak zuletzt der Sublimation zu unterwerfen, was auch die kürzeste Art ist, wie er mit Sicherheit rein erhalten werden kann. Sehr häufig geschieht dies in grofsen, fast eiförmig gestalteten Glas-Ballons, welche in Sandkapellen eingesetzt werden. Die Sublimation geschieht bei raschem Feuer, wodurch die Kuchen die dichte glasige Beschaffenheit erlangen, jedoch mit der Vorsicht, dass man die Oeffnung vermittelst eines hölzernen Pflocks nur lose verschliefst und sie durch öfteres Herausnehmen desselben und selbst Aufbohren stets offen und nicht zusublimirt zu erhalten sucht, weil sonst leicht Explosionen erfolgen können. Diese Gefäfse können natürlicherweise nur zu einer einzigen Sublimation angewendet werden. Diesen Uebelstand hat man zu umgehen gesucht durch Anwendung von aus 2 Thln. bestehenden auseinandernehmbaren Sublimationsapparaten. Der eine Theil ist ein halbkugelförmiges thönernes Gefäfs, welches vermittelst Thons in eine eben so gestaltete eiserne Kapelle dicht eingepasst wird. Die Kapelle steht in einer Feuerung und kann durch Züge überall von dem Feuer umspielt werden. Die Züge sind mit Schiebern versehen, so dass die Hitze beliebig nach einer oder der andern Richtung hin verstärkt oder vermindert werden kann. Der auf Hürden halb getrocknete Salmiak wird in das thönerne Gefäfs dicht eingedrückt, mit etwas Kohle bedeckt und nun erst

Digitized by Google

so weit erhitzt, dass alles Wasser weggeht. Alsdann wird auf die Kapelle eine darauf passende Kuppel oder Haube von Blei, von der Form der Salmiakkuchen, aufgesetzt, indem man auf den Rand der Kapelle einen Ring von Lehm legt und in diesen den Rand der Bleihaube eindrückt und auswendig noch verschmiert. In ihrem Centrum hat dieselbe eine Oeffnung, welche mit einem lose eingesetzten und während der Sublimation von Zeit zu Zeit herausnehmbaren Pflock verschlossen wird. Man unterbricht die Sublimation, wenn noch etwa $^1/_{10}$ des Salmiaks, das die Unreinigkeiten enthält und ein unreines Sublimat geben würde, unsublimirt zurück ist. Man verwendet es zu einer folgenden Sublimation. Nach dem Erkalten löst sich der Salmiakkuchen beim Abnehmen der Haube von selbst von ihr ab. Seine äufsere Oberfläche, die schwarz und bleihaltig ist, wird abgehobelt. *Wr.*

Chlorameisenaether. Formel: $C_6 H_8 Cl_4 O_4$ oder $C_2 H_2 O_3 + C_4 H_6 OCl_6$. Entdeckt von Malaguti. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ameisenäther anhaltend, zuletzt unter gelinder Erwärmung, mit Chlor behandelt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Hierauf wird bei einer Temperatur unter 90° destillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und der von diesem nicht zersetzte Theil über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Der Chlorameisenaether ist eine klare, schwachsaure Flüssigkeit von aromatischem Geruch und sehr bitterm Geschmack, löslich in Alkohol und Aether und sehr langsam zersetzbar. Beim Erhitzen zersetzt er sich, bevor er einen bestimmten Siedpunkt erreicht. Wässrige Kalilösung zersetzt diesen Körper, indem Chlorkalium, ameisensaures — und essigsaures Kali gebildet werden. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloraether und *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 32 *S.* 70. *S.*

Chloranil. Zersetzungsproduct des Indigo. Von Erdmann entdeckt. Formel: $C_6 Cl_4 O_2$.

Lässt man durch eine siedend gesättigte Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, während sie noch heifs ist, einen Strom von Chlorgas streichen, so scheidet sich am Boden des Gefäfses eine ölartige, mit glänzenden Blättchen (dem Chloranil) gemengte Flüssigkeit ab, die von den eingemengten Krystallen durch Waschen mit Wasser und Alkohol entfernt wird. Das so erhaltene Chloranil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder besser durch Sublimation und Waschen des sublimirten Chloranils mit kaltem Alkohol, gereinigt. Es bildet blassgelbe, perlmutterglänzende Schuppen, die im Wasser und kalten Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol mit blassgelber Farbe löslich und in glänzenden Blättchen daraus krystallisirbar sind. Beim langsamen Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen; schnell erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird es selbst im Sieden nicht verändert. In verdünnter Kalilauge löst es sich leicht mit purpurrother Farbe; es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure $C_6 Cl_4 O_2 + KO = K Cl_2 + C_6 Cl_2 O_3$. In Einfach-Schwefelkalium löst es sich beim Erwärmen leicht mit gelber Farbe auf; bei Luftzutritt wird die Lösung schnell roth, dann braun, zuletzt schwarz und undurchsichtig unter Absatz eines schwarzen körnigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers. Aehnlich wirken Fünffach-Schwefelkalium und gewöhnliche Schwefelleber. Wird die Lösung des Chloranils in Schwefelkalium sogleich mit Salzsäure versetzt, so

Digitized by Google

scheidet sich ein in Alkohol, Aether und Kali löslicher schwefelgelber Niederschlag ab. *Sl.*

Chloranilam. — Entsteht aus den Chloranilammon durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure. Formel: $C_{12}\ Cl_4\ N_2\ H_6\ O_6$.

Das Chloranilam wird nach Erdmann erhalten, wenn eine warme gesättigte Lösung von Chloranilammon in Wasser mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt wird; nach dem Erkalten findet man in der Lösung tiefschwarze, diamantglänzende Nadeln von Chloranilam angeschossen, die oft eine Länge von mehren Zollen haben. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus möglichst wenigem siedenden Wasser gereinigt. Zerrieben erscheint das Chloranilam als ein dunkel violettes Pulver, das bis zu 100° erhitzt unter Verlust von Wasser heller wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich, seine wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünlich-braunen, mit essigsaurem Bleioxyd einen rothbraunen und mit Chlorbarium einen hellbraunen nicht krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein rothbrauner, höchst voluminöser Niederschlag, der in warmem Wasser, in Ammoniak und Essigsäure löslich ist. Die Flüssigkeit, aus der er sich abgesetzt hat, bleibt auch beim Ueberschuss des salpetersauren Silberoxyds tief violett gefärbt. Der Silbergehalt dieses Niederschlages wechselt zwischen 36,7 und 47,04 Proc. Das erste Verhältniss entspricht einer Verbindung von 2 At. Chloranilsäure mit 1 At. Silberoxyd. Eine Lösung von Chloranilam mit Kali vermischt, setzt nach längerem Stehen unter Entwickelung von Ammoniak, Krystalle von chloranilsaurem Kali ab. Durch Kochen mit mäfsig conc. Mineralsäure zerfällt es in Ammoniak und wässrige Chloranilsäure. Bei der Bildung des Chloranilams werden dem Chloranilammon durch die Säure die Elemente von 1 At. Ammoniak entzogen, 2 Chloranilammon $= C_{12}\ Cl_4\ H_{12}\ N_4\ O_6 - N_2\ H_6 = C_{12}\ Cl_4\ H_6\ N_2\ O_6 =$ 1 At. Chloranilam. Das krystallisirte enthält noch 5 At. Wasser, welche bei 130° entweichen. Sowohl das Chloranilam als das Chloranilammon lassen sich ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach nicht als Ammoniaksalze ansehen; auch ist die Chloranilsäure nicht fertig darin enthalten, indem die Auflösungen von Salzen dieser Säure gegen Metalloxyde ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. *Sl.*

Chloranilammon. Zersetzungsproduct des Indigo. Von Erdmann entdeckt. Formel: $C_6\ Cl_2\ H_6\ N_2\ O_3$.

Erwärmt man Chloranil mit wässrigem Ammoniak, so löst es sich langsam, ohne Gasentwickelung, mit blutrother Farbe darin auf; beim Erkalten, oder nach vorsichtigem Abdampfen setzen sich aus der Flüssigkeit kleine flache kastanienbraune Krystalle von Chloranilammon ab. Das Chloranilammon löst sich in kaltem, reichlicher in warmem Wasser mit purpurrother Farbe auf. In einer kalten verdünnten Lösung wird durch Säuren weder ein Niederschlag, noch eine Farbenveränderung hervorgebracht, wodurch sie sich von einer Auflösung von chloranilsaurem Ammoniak unterscheidet. Durch kaustische Alkalien wird es unter Ammoniakentwickelung in chloranilsaure Salze dieser Basen verwandelt. Wird eine gesättigte Lösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, so färbt sie sich violett und beim Erkalten krystallisirt Chloranilam heraus.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 1 At. Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak, das krystallisirte enthält noch 4 At.

Digitized by Google

Wasser, die bei 120° entweichen. Es lässt sich eben so wenig wie das Chloranilam als ein Ammoniaksalz betrachten, da ihm im trocknen Zustande das zur Bildung von Ammoniumoxyd nöthige Atom Wasser fehlt; eben so wenig kann man, aus den beim Chloranilam angeführten Gründen, fertig gebildete Chloranilsäure darin annehmen; es ist nämlich das Verhalten des Chloranilammons gegen Metallsalze ganz dasselbe, wie das des Chloranilams (s. dieses). *Sl.*

Chloranilsäure. — Von Erdmann entdeckt. Formel: $C_6 Cl_2 O_3$; der krystallisirten Säure: $C_6 Cl_2 O_3 + 2 H_2 O$.

Die Chloranilsäure entsteht durch Einwirkung von Kali auf Chloranil. Die heifse Lösung des Chloranils in verdünnter Kalilauge setzt beim Erkalten bräunlich purpurrothe sehr glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali ab. Die Mutterlauge enthält nur freies Kali und Chlorkalium. Bei Anwendung von concentrirter Kalilauge erfährt das Chloranil eine weitere Zersetzung. Aus der kalten Auflösung des durch Umkrystallisiren in Wasser gereinigten, chloranilsauren Kalis scheidet Salzsäure oder Schwefelsäure röthlichweifse, glimmerartig glänzende Schuppen von Chloranilsäurehydrat ab, die nach dem Abfiltriren in Wasser mennigroth erscheinen. Setzt man zu der Lösung des chloranilsauren Kalis mehr Salzsäure oder Schwefelsäure, als zur Abscheidung der Säure nöthig ist, und erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten, nach der Schnelligkeit der Abkühlung, die Chloranilsäure in mennigrothen krystallinischen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanze ab. Die Chloranilsäure löst sich in reinem Wasser mit violettrother Farbe, Salzsäure und Schwefelsäure entfärben die Lösung und scheiden die Chloranilsäure aus, Salpetersäure wirkt darauf zersetzend. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert, der gröfste Theil wird aber zersetzt. Die krystallisirte Säure enthält aufser 1 Aeq. Hydratwasser 1 Aeq. Wasser, welches bei 115° entweicht.

Chloranilsaures Kali. $C_6 Cl_2 O_3, KO, H_2 O$. Das chloranilsaure Kali zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung unter Ausstofsung purpurfarbener Dämpfe. In Wasser und Alkohol ist es mit purpurrother Farbe löslich. Seine wässrige Auflösung giebt mit Chlorbarium einen rehbraunen krystallinischen Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung Essigsaures Bleioxyd giebt einen braunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünlich braunen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelbbraunen Niederschlag. Salpetersaures Eisenoxyd bewirkt eine schwärzliche Trübung. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen rothbraunen, pulverigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag von chloranilsaurem Silberoxyd, das nach der Formel $C_6 Cl_2 O_3, AgO$ zusammengesetzt ist. Durch Auflösen der Chloranilsäure in erwärmtem wässrigen Ammoniak erhält man chloranilsaures Ammoniak, das beim Erkalten aus der Lösung herauskrystallisirt und welches dem Kalisalze in seinem Verhalten sehr ähnlich ist. *Sl.*

Chlorarsin s. Kakodylchlorür.

Chlorazolitmin. Zersetzungsproduct des Azolitmins, eines von Kane in dem Lackmus (s. d. Art.) angenommenen, stickstoffhaltigen Farbstoffs, durch Chlor. — Gelber, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether und in Alkalien löslicher Körper aus welchen letzteren er durch Säuren unverändert gefällt wird. Verbindet sich mit Metalloxyden. —

Kane fand 43,95 — 43,13 Kohlenstoff, 4,70 — 4,59 Wasserstoff und 13,96 —14,68 Chlor, wonach er die Formel C_{18} H_{20} N_2 O_{10} Cl_2 (?) berechnet. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd.* XXXIX. *S.* 74.) *Wl.*

Chlorbenzid. Entdeckt von Mitscherlich. Formel: C_{12} H_6 Cl_6. Bei der Behandlung des Benzols mit Chlor entsteht diese Verbindung wahrscheinlich in geringer Menge neben dem Chlorbenzol. Sie entsteht ferner aus letzterem, wenn dasselbe in einem hohen Destillirkolben destillirt wird, so dass es öfters wieder zurückfliefsen muss. Dadurch wird das Chlorbenzol zersetzt in Salzsäure und in Chlorbenzid. Am leichtesten wird dieses jedoch bei der Destillation von Chlorbenzol mit überschüssigem Baryt- oder Kalkerdehydrat erhalten, indem gleichzeitig Wasser und Chlorcalcium gebildet werden. Das Chlorbenzol verliert dabei gerade die Hälfte seines Chlors und Wasserstoffs.

Das Chlorbenzid ist farblos, ölartig, hat ein spec. Gewicht von 1,457 bei 7°; siedet bei 210° und das spec. Gewicht seines Dampfes ist = 6,37. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Von Chlor, Brom, Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. (Vergl. Chlorbenzol.) *S.*

Chlorbenzin s. Chlorbenzol.

Chlorbenzoëäther. C_{18} H_{16} Cl_6 O_3 = C_{14} H_{10} O_2 Cl_2 + C_4 H_6 OCl_4. Entdeckt von Malaguti. Benzoëäther wird bei 60° bis 70° mit Chlor behandelt. Wenn keine Entwickelung von Salzsäure und Chlorwasserstoffäther mehr stattfindet, so wird die rohe Materie bei einer Temperatur unter 190° der Destillation unterworfen. Das Product wird mit Aetzkalk digerirt und von neuem destillirt, wobei man das zwischen 178° bis 180° Uebergehende aufnimmt und es einige Tage lang im Vacuo über Aetzkalk stehen lässt. Der also dargestellte Chlorbenzoëäther ist farblos, raucht schwach und hat einen dem Chlorbenzoyl ähnlichen, erstickenden Geruch. Er röthet eingetauchtes blaues Lackmuspapier erst, wenn dieses an der Luft dem Einfluss der Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Sein spec. Gew. ist 1,346 bei 10,8°. Mit Wasser zersetzt er sich nach einigen Stunden in Benzoësäure, Essigsäure und Salzsäure. Der Siedpunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 188 — 190°, wobei jedoch unmittelbare Erhöhung desselben und Zersetzung eintritt. Der bei der Darstellung des Chlorbenzoëäthers gebliebene schwarzgefärbte Rückstand liefert, unter 195° destillirt, Chlorbenzoyl. Das alsdann in der Retorte Bleibende besteht gröfstentheils aus Benzoësäure, Benzoëäther und einer flüssigen schwarzen und sauren Materie mit etwas Chlorbenzoyl. Wie man sieht, gehört der Benzoëäther zu denjenigen Aetherarten, welche durch Chlor eine Veränderung sowohl ihrer Base, als ihrer Säure erleiden. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32. *S.* 70. *S.*

Chlorbenzol. (Chlorbenzin.) Von Mitscherlich entdeckt. Formel: C_2 H_2 Cl_2 oder C_{12} H_{12} Cl_{12}.

Diese Verbindung entsteht, wenn Benzol (C_{12} H_{12}) im Sonnenlicht einer Atmosphäre von Chlor ausgesetzt wird, indem ein weifser Rauch entsteht und die Flüssigkeit sich erhitzt. Nach einiger Zeit schiefst aus dieser das Chlorbenzol in Krystallen an, welche farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether sind. Es schmilzt bei 132° und erstarrt bei 125°. Bei 288° destillirt es unter theilweiser Zersetzung in Salzsäure und Chlorbenzid. Aus der Zusammensetzung

des Chlorbenzols und dem Entstehen der Salzsäuredämpfe bei der Einwirkung des Chlors auf Benzol folgt, dass neben dem Chlorbenzol noch eine andere Verbindung entstehen muss, welche weniger Wasserstoff und Chlor enthält. S. Chlorbenzid. *S.*

Chlorbenzoyl, Chlorcetyl, Chlorcinnamyl u. s. w. sehe man unter dem Namen der Radikale, also unter Benzoylchlorid, Cetylchlorür, Cinnamylchlorür u. s. w. — Das nämliche gilt für die Chlorverbindungen der Metalle.

Chlorbrenzschleimäther. Formel: C_{14} H_{16} Cl_8 O_6 oder C_{10} H_6 O_5 Cl_8 + C_4 H_{10} O. Entdeckt von Malaguti. Brenzschleimäther mit trocknem Chlor behandelt, schmilzt und verwandelt sich unter beträchtlicher Erhitzung in eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch fortgesetztes Zuleiten von Chlor nicht weiter verändert wird. Es entweicht während dieser Operation, neben überschüssigem Chlor, kein anderes Product. Es genügt, durch einen trocknen Luftstrom den Ueberschuss des Chlors zu entfernen, um den Chlorbrenzschleimäther rein zu erhalten, welcher in ganz angefüllten, wohlverschlossenen Flaschen aufzubewahren ist. Derselbe ist vollkommen durchsichtig, von Syrupdicke, hat einen starken, angenehmen Calycanthusgeruch, bittern Geschmack, und ein spec. Gewicht von 1,496 bei 19,5°. Er reagirt nicht auf Pflanzenfarben, zersetzt sich in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure und Ausscheidung von Kohle. Er ist leichtlöslich in Alkohol und Aether, in Wasser und feuchter Luft undurchsichtig und milchähnlich werdend, indem er dabei unter Bildung von Salzsäure zersetzt wird. Mit Kalilauge in Berührung tritt Erhitzung ein, der Aether färbt sich und es bildet sich ein weifser käseähnlicher Absatz, der bei Zusatz von Wasser und Erwärmung verschwindet. Die Auflösung entwickelt in diesem Fall Alkohol, sie ist braunroth gefärbt; sie enthält Chlorkalium, aber keine Brenzschleimsäure. In Alkohol gebracht, der mit Ammoniak gesättigt ist, schwärzt sich der Aether unter Bildung von Salmiak und von ein wenig blausaurem Ammoniak. Die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther ist demnach eine eigenthümliche, von seiner Einwirkung auf andere Aetherarten verschiedene. Der Umstand, dass der Chlorbrenzschleimäther, mit Kalilösung zersetzt, Alkohol entwickelt, scheint jedenfalls anzudeuten, dass nicht das Aethyloxyd, sondern nur die Brenzschleimsäure eine Veränderung erlitten hat, welche letztere nach Malaguti mit 8 At. Chlor sich verbindet und eine eigenthümliche Säure, die Chlorbrenzschleimsäure darstellt, die er jedoch nicht zu isoliren vermochte. Diese Säure mit Aether verbunden bildet den Chlorbrenzschleimäther nach oben angegebener Formel. Nach Berzelius kann diese Verbindung ein Gemenge von Brenztraubenäther mit Chlorkohlenstoff seyn = C_4 H_{10} O, C_6 H_6 O_5, C_4 Cl_8. S. Chlor, Wirk. dess. auf Aetherarten; und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32 *S.* 41 bis 76. *S.*

Chlorbrenzschleimsäure. Formel: C_{10} H_6 O_5 Cl_8. Malaguti vermuthet, dass in dem von ihm entdeckten Chlorbrenzschleimäther eine Säure von der angegebenen Zusammensetzung mit Aethyloxyd verbunden sey. Es gelang ihm jedoch nicht, dieselbe zu isoliren. S. Chlorbrenzschleimäther. *S.*

Chlorcamphen und Chlorocamphen s. Camphen, Thl. II. S. 41.

Chlorcamphoräther. Formel: C_{14} H_{20} Cl_4 O_4 oder C_{10} H_{14} O_3 + C_4 H_6 OCl_4. Entdeckt von Malaguti. Camphoräther bildet, mit Chlor behandelt, unter Erhöhung der Temperatur und Entwickelung von Salzsäure eine gelb gefärbte Masse, die erst mit alkalischem Wasser, dann mit schwachem Alkohol gewaschen und endlich in absolutem Alkohol aufgelöst wird, der nach dem Verdampfen im Vacuo den Chlorcamphoräther als dicke, ölartige, farblose Flüssigkeit hinterlässt. Derselbe ist neutral, von angenehm aromatischem Geruch und bitterm Geschmack, löslich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,386 bei 14°; beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne einen bestimmten Siedpunkt zu erreichen. Von wässriger Kalilösung wird er zersetzt und es ist nachgewiesen, dass unter den Zersetzungsproducten Salzsäure, Camphorsäure und Essigsäure auftreten. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32 *S.* 33 bis 75. *S.*

Chlorcaoutschin. Das Caoutschin bildet mit Chlor (Brom und Jod) ölartige Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht durch die Analyse ausgemittelt ist. S. auch Caoutschin Thl. II. S. 65. *J. L.*

Chlorerythrolitmin. Zersetzungsproduct des Erythrolitmins, eines von Kane in dem Lackmus aufgefundenen stickstofffreien Farbstoffes, durch Chlor. (S. d. Art. Erythrolitmin und Lackmus, so wie auch *Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd.* XXXIX. *S.* 74.) *Wl.*

Chloressigäther. Formel: C_8 H_{12} Cl_4 O_4 oder C_4 H_6 O_3 + C_4 H_6 OCl_4. Entdeckt von Malaguti. Chlor wirkt energisch auf Essigäther; es entsteht dabei beträchtliche Erhitzung und als Producte der Einwirkung treten Salzsäure, Chlorwasserstoffäther und etwas Essigsäure auf. Nach Vollendung derselben wird die Flüssigkeit bis zum Eintreten der Färbung destillirt und der Rückstand, gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure kalt getrocknet, stellt den Chloressigäther dar. Er ist neutral, etwas essigähnlich riechend, von pfefferartig reizendem Geschmack; bis 110° erhitzt, färbt er sich, unter Verbreitung salzsaurer Dämpfe, sein spec. Gewicht ist 1,301 bei 12°. Durch eine weingeistige Kalilösung wird er sogleich in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. Ueber seine Constitution vergl.: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32. *S.* 38 bis 75. *S.*

Chloressigsäure s. Chloracetylsäure Thl. II. S. 177.

Chlorétheras. Laurent stellte in seiner Substitutionstheorie den Satz auf: so oft Chlor, Brom etc. eine wasserstoffentziehende Einwirkung auf einen Kohlenwasserstoff ausüben, so oft wird der Wasserstoff durch ein Aequivalent von Chlor oder Brom ersetzt und es bildet sich gleichzeitig Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, die entweder entweicht oder mit dem neugebildeten Radicale vereinigt bleibt. (S. *Ann. d. Pharm. Bd.* 18 *S.* 165.)

Indem Laurent diesen Satz auf das Étheren (ölbildendes Gas = C_4 H_8) anwendete, gab er zugleich eine Uebersicht der Producte, welche hiernach auf die Einwirkung des Chlors auf Etheren erhalten werden müssten. Dabei bediente er sich zur Bezeichnung der verschiedenen Producte einer eigenthümlichen Nomenclatur, indem er die Endigung as des ersten Productes in es, is, os, us umwandelte in dem Maſse, als dasselbe je 2 At. Wasserstoff verliert und dafür 2 At. Chlor aufnimmt, wie aus Folgendem deutlich wird:

Digitized by Google

1) $C_4 H_8$ = Étheren
2) $C_4 H_6 Cl_2$ = Chlorétheras + Cl_2H_2 = chlorwasserstoffsaures Chloréetheras (Oel d. ölbild. Gases)
3) $C_4 H_4 Cl_4$ = Chlorétheres + Cl_2H_2 = chlorwasserstoffsaures Chloréetheres
4) $C_4 H_2 Cl_6$ = Chlorétheris + Cl_2H_2 = chlorwasserstoffsaures Chloréetheris
5) $C_4 Cl_8$ = Chlorétheros + Cl_2H_2 = chlorwasserstoffsaures Chloréetheros.

Regnault stellte in der That später einige Glieder dieser hypothetischen Reihe dar (s. *Ann. d. Pharm. Bd.* 28. *S.* 84. und *Bd.* 33 *S.* 310), so wie das Naphtalin und das Chloräthyl analoge Fälle der successiven Wasserstoffentziehung und Ersetzung durch Chlor darbieten. (Vergl. Oel des ölbildenden Gases.) *S.*

Chlorétheres, Chlorétheris, Chlorétheros s. Chloréetheras.

Chlorhuminsäure (*Acide chlorohumique*).

Formel: I. $C_{32} H_{26} O_{17} Cl_2$ bei 120°, Mulder (*Ann. d. Chem u. Pharm. Bd.* 36. *S.* 285),
oder II. $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2$ bei 155°, getrocknet.

Chlor durch Wasser geleitet, in welchem Humin oder Ulmin vertheilt ist, erzeugt eine neue chlorhaltige Säure, indem die braune oder schwarze Farbe der Flüssigkeit in Gelb oder Ziegelroth sich ändert. Noch schneller entsteht diese Säure, wenn huminsaures Kali oder Ammoniak der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden. Die Chlorhuminsäure bildet einen ziegelrothen Niederschlag, der auf dem Filter gallertartig, blassroth ist und beim Trocknen fast schwarz wird. Beim Pulvern nimmt er eine orangegelbe Farbe an. Im gallertartigen Zustande ist die Säure geruchlos, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Salzsäure. Sie wird von Salpetersäure unter Bildung einer rothen Substanz zersetzt und von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Von verdünnten Alkalien wird die Chlorhuminsäure leicht aufgelöst; Barytwasser bildet damit ein braunes, schwerlösliches Salz, dessen Formel = $C_{32} H_{26} O_{17} Cl_2$, BaO ist. Von concentrirtem Kali wird die Säure aufgelöst und Schwefelsäure fällt aus der Lösung Huminsäure.

Die verschiedenen Arten des Humins und der Huminsäure geben, mit Chlor behandelt, verschiedene chlorhaltige Säuren. Die Säure nach der obigen Formel war mit Humin aus Zucker dargestellt. Aus der schwarzen Materie des Torfs entsteht mit Chlor ein dunkler flockiger Niederschlag, welchen Mulder Doppeltchlorhuminsäure (*Acide bi-chlorohumique*) nennt und dessen Zusammensetzung = $C_{32} H_{28} O_{18} Cl_4$ ist. Die Materie aus Dammerde lieferte Halbchlorhuminsäure = 2 ($C_{32} H_{24} O_{16} Cl_3$) + 3 aq. (Vergl. Humin und Ulmin.) *S.*

Chlorhelenin, chlorwasserstoffsaures. Formel: $C_{13} H_{18} Cl_2 O_2 + Cl_2 H_2$. Dargestellt von Gerhardt. Trocknes Chlor wird über erwärmtes Helenin geleitet, bis die Entwickelung von Salzsäure aufhört, und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, woraus die Verbindung beim Erkalten sich absetzt. Sie bildet ein gelbes Pulver, das leichter ist als Wasser, beim Erwärmen unter Entwicklung von

Digitized by Google

Salzsäure leicht schmilzt, in höherer Temperatur sich zersetzt und entzündet, schwierig mit grüngesaumter Flamme verbrennt. Das chlorwasserstoffsaure Chlorhelenin ist löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und wird von concentrirter Schwefelsäure prächtig roth gefärbt. In einer Glasröhre mit Aetzkalk erhitzt liefert es viel Naphtalin. (*Ann. d. Pharm. Bd.* 34. *S.* 200. *S.*

Chlorholzäther. Nach der Untersuchung von Malaguti (*Ann. d. Pharm. Bd.* 32 *S.* 46) liefern die Verbindungen des Methyloxyds (Holzäthers) mit Säuren, bei der Einwirkung des Chlors ganz analoge Producte, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethyloxyds. (S. Chlor, Wirkung desselben auf Aether; ferner: Methyloxydsalze, Verhalten derselben gegen Chlor.) *S.*

Chloride s. Chlormetalle.

Chlorkalk s. Bleichkalk Thl. I. S. 863.

Chlorhydrat, eine feste, krystallisirende Verbindung von Chlor mit Wasser, die nach Faraday aus 27,7 Proc. Chlor und 72,3 Wasser besteht, was der Formel Cl_2 . 10 aq. entsprechen würde. Es entsteht, wenn man gesättigtes Chlorwasser ungefähr bis zu + 1° abkühlt. Es scheidet sich dann in kleinen gelben Krystallen ab, die rhombische Octaëder zu seyn scheinen. Man erhält es am besten auf die Weise, dass man in eine geräumige Flasche einige Unzen Wasser gießt, diese in Schnee oder Eis von 0° stellt und Chlorgas hineinleitet, bis das Wasser in ein dickes, gelbes, krystallinisches Magma von Chlorhydrat verwandelt ist, aus dem man das überschüssige Wasser durch starkes Pressen zwischen dicken Lagen von 0° kaltem Papier entfernt. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmälig in Wasser und in abdunstendes Chlorgas, bei + 30° geht die Zersetzung rasch und unter Aufbrausen vor sich. Geschieht sie in einem luftdicht verschlossenen, engen Gefäfs, so condensirt sich das Chlor zum Liquidum (s. Chlor S. 167). Nimmt das Gefäfs wieder die gewöhnliche Temperatur an, so regenerirt sich das Chlorhydrat unter dem stärkern Druck selbst bei gewöhnlicher Temperatur. In einem mit Chlorgas gefüllten, verschlossenen Gefäfs sublimirt es sich in gelben Prismen, wenn man die obere Hälfte des Gefäfses längere Zeit unter 0° abgekühlt erhält.

Einige Chemiker betrachten das Chlorhydrat als ein Hydrat vom Wasserstoffsuperoxyd, worin das eine Sauerstoffatom durch ein Chlor-Aequivalent vertreten wäre $= H_2 OCl_2 + 9$ aq. *Wr.*

Chlorige Säure, *Acidum chlorosum* (Chloroxyd, dreifach oxygenirte Chlorine), 1815 vom Graf Stadion entdeckt, von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran näher untersucht. Formel: $Cl_2 O_4$.

Zusammensetzung:

2 At. Chlor	= 442,65	52,55	1 Vol. Chlorgas	= 2,454
4 At. Sauerstoff	= 400,00	47,45	2 Vol. Sauerstoff	= 2,218
	842,65	100,00	2 Vol. Chloroxyd	= 4,672
				$\frac{4,672}{2} = 2,336$

Man erhält diese Säure, wenn geschmolzenes chlorsaures Kali in ganzen Stücken sehr vorsichtig mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure am besten in einem mit Weingeist versetzten Wasserbade, so dass die Temperatur nicht 50° übersteige, erwärmt wird. Das Gas fängt man über Queck-

silber auf, wodurch dies stets calomelhaltig wird, da dem Gase immer etwas Chlor beigemengt ist. Die chlorige Säure ist ein intensiv orangegelb gefärbtes Gas, welches durch Druck und Abkühlung tropfbar flüssig erhalten werden kann, ein spec. Gew. von 2,7 hat, nicht ganz so erstickend wie Chlor riecht, etwas gewürzhaft; es ist auf trocknes Lackmus ohne Wirkung, feuchtes wird so wie alle Pflanzenfarben dadurch gebleicht. Wasser löst sein 7faches Volumen auf. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt widerlich, zerfällt im Sonnenlichte in Chlor und Chlorsäure, bei einer Temperatur von 95° bis 100° trennen sich die Bestandtheile des Gases mit Explosion und Feuererscheinung. Dieselbe Wirkung bringt der elektrische Funke, hineingebrachter Schwefel und Phosphor, selbst schon heftiges Schütteln mit Quecksilber hervor; sie fällt Silberlösung erst in dem Maſse als sie sich zersetzt. Durch den Einfluss der Schwefelsäure auf geschmolzenes chlorsaures Kali werden 3 At. der Säure dieses Salzes $= 3\ (Cl_2 + 5\ O)$ zerlegt in 1 At. Ueberchlorsäure $= Cl_2\ O_7$ und in 2 At chlorige Säure $= 2\ (Cl_2 + O_4)$. In Berührung mit Basen zerlegt sich die chlorige Säure in chlorsaures und unterchlorigsaures Salz; 3 At. Chlorsäure $= 3\ (Cl_2 + O_5) + 1$ At. unterchlorige Säure $Cl_2\ O = Cl_8\ O_{16} = 4$ At. chloriger Säure. — Graf Stadion glaubte nach seinen Versuchen, die Säure enthalte 2 At. Chlor auf 3 At. Sauerstoff, sonach in 100 Thln. 59,6 Chlor und 40,4 Sauerstoff. Nach seiner Angabe sind 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. condensirt, was mit dem angegebenen specifischen Gewichte übereinstimmt. Der so zusammengesetzten Säure wäre auch eigentlich der Name »chlorige Säure« beizulegen. Davy und Gay-Lussac fanden aber die oben angegebene Zusammensetzung Cl_2O_4 bei der Untersuchung dieser Säure und hiernach müsste sie »Unterchlorsäure« genannt werden, wenn man sie nicht als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure $Cl_2O_3 + Cl_2O_5$ betrachten will, wofür der Umstand spricht, dass sie beim Zusammenbringen mit Basen sich zerlegt und damit ein Gemenge von chlorigsaurem und chlorsaurem Salze bildet.

V.

Chlorimetrie. Die heutzutage so häufige Anwendung des Chlors, der unterchlorigsauren Alkalien und besonders des Chlorkalks in der Technik, der Umstand, dass namentlich der Chlorgehalt des letztern, je nach der Sorgfalt, die auf seine Bereitung und Aufbewahrung verwandt wurde, so sehr wechselt, haben es zu einem grofsen Bedürfniss gemacht, eine Methode aufzufinden, wodurch jeder, auch der in chemischen Arbeiten nicht Geübte, dennoch im Stande ist, den Gehalt der verschiedenen Präparate an bleichendem Chlor leicht und mit Sicherheit zu bestimmen. Viele Chemiker haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt und eine Reihe verschiedener Prüfungsarten vorgeschlagen, die mehr oder minder dem Zwecke entsprechen. Die meisten aber bieten entweder für den Praktiker zu grofse Schwierigkeiten in der Ausführung dar, oder aber sie sind mit Fehlerquellen behaftet, die sich nicht beseitigen lassen und die eine grofse Unsicherheit in den Angaben herbeiführen. Nur der von Graham vorgeschlagenen Prüfung fällt keiner dieser Uebelstände zur Last, sie ist leicht auszuführen und liefert zuverlässige, für die Technik hinreichend genaue Resultate. Bevor jedoch diese näher beschrieben wird, soll der anderen wichtigeren Verfahrungsweisen Erwähnung geschehen, da sie zum Theil in Bezug auf das dabei

in Anwendung gebrachte Princip oder auch weil sie noch jetzt in Frankreich und an a. O. in Gebrauch sind, von Interesse erscheinen.

Descroizilles lehrte eine Auflösung des Indigs als chlorimetrisches Mittel anzuwenden, Watt bediente sich statt des Indigs einer Cochenilleabkochung; die Benutzung beider beruht auf der Eigenschaft des Chlors, diese Farbstoffe zu zerstören. Descroizilles bereitete die Indiglösung, indem er 1 Gewichtstheil Indig in 9 Thln. Schwefelsäure löste und 990 Thle. Wasser hinzufügte. Von dieser verdünnten Lösung füllte er eine kleine Menge in eine graduirte, mit einem Stöpsel verschliefsbare Glasröhre (Decolorimeter, Chlorimeter, Test-tube); das nöthige Mafs der Indiglösung ist durch einen Strich angedeutet und hier der Nullpunkt der Graduirung der Röhre angeschrieben; von hier aus ist die Röhre in gleiche Theile getheilt, die mit fortlaufenden Nummern in der Richtung nach dem offnen Ende zu bezeichnet sind. Man fügt nun von der zu prüfenden, chlorhaltigen Flüssigkeit oder von der Chlorkalklösung, deren Gehalt an festem Chlorkalk bekannt ist, vorsichtig so viel hinzu, dass beim Umschütteln die blaue Farbe durch Grün in Gelb übergeht. An den Graden in der Röhre liest man die Menge der chlorhaltigen Flüssigkeit ab, welche nöthig war, um diese Wirkung hervorzubringen. Je mehr man bedurfte, desto schwächer, je weniger verbraucht wurde, desto gröfser war der Chlorgehalt der Flüssigkeit. Man muss die Versuche wiederholen, weil es wichtig ist, nicht sogleich zuviel von der chlorhaltigen Flüssigkeit zuzusetzen, aber auch umgekehrt nicht zu wenig, um den Stöpsel nicht zu oft öffnen zu müssen. Wie man sieht, erhält man durch dieses Verfahren nur die relativen Chlormengen, welche in einer gleichen Menge Flüssigkeit enthalten sind, und wenn man gleiche Gewichte Chlorkalk in gleichen Wassermengen gelöst hat, auch den relativen Gehalt und relativen Nutzeffect jener.

1824 machte Gay-Lussac ein auf dasselbe Princip gegründetes Verfahren bekannt (*Dingl. polyt. Journ. Bd.* 14. *S.* 422.), wornach man den absoluten Chlorgehalt erkennen konnte, und dies wurde sehr bald allgemein eingeführt. Er löste den besten, feinzerriebnen Guatimala-Indig in seinem 9fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure durch Digestion bei 100° auf und verdünnte die Lösung mit so viel Wasser, dass 10 Raumtheile derselben von einem Raumtheil Chlorgas bei 0° Temp. und 0,76 M. Luftdruck gerade entfärbt wurden. Jeden einfachen Raumtheil, der also durch $^1/_{10}$ Volumen Chlorgas entfärbt wird, nennt er einen Grad und theilt ihn in Zehntel. Setzt man nun von dieser Indigsolution so lange zu einem Mafs Chlorkalklösung hinzu, bis die Farbe nur in die blassgrünliche übergeht, so zeigen die verbrauchten Grade direct den Chlorgehalt an. Das Verfahren hierbei näher angegeben ist folgendes: man reibt 5 Gramme Chlorkalk mit Wasser zu einem möglichst zarten Brei an und verdünnt dann mit so viel Wasser, dass das Gemenge $^1/_2$ Liter (= 500 Grammen destillirten Wassers oder einem Darmstädt'schen Schoppen) beträgt. Hiervon gieſst man einen Mafstheil in ein gewöhnliches, weifses Trinkglas und schwenkt die Flüssigkeit darin um, während man vorsichtig aus einem graduirten Probegläschen, welches 10 Mafstheile, jeden in 5 Thle. getheilt, enthält, die Indigsolution zutröpfelt. Sobald man sieht, dass die Flüssigkeit gelblich wird und etwas ins Grünliche zieht, hört man mit dem Zugieſsen auf und bemerkt sich das verbrauchte Vo-

lumen der Probeflüssigkeit. Man wiederholt nun den Versuch in der Art, dass man einen neuen Mafstheil der Chlorkalklösung auf einmal mit etwa einem Fünftel mehr Probeflüssigkeit versetzt, als man vorher verbrauchte, und dann noch allmälig so viel Indigsolution zutröpfelt, bis die Flüssigkeit grünlich bleibt. Hat man hierzu mehr als $^5/_{10}$ Grade gebraucht, so muss man den Versuch wiederholen, indem man sogleich die ganze vorher verbrauchte Menge der Indigsolution zu der abgemessenen Chlorkalklösung gieſst. Hätte man z. B. auf diese Weise 7,5° der Probeflüssigkeit entfärben können, so würde dies zeigen, dass der absolute Chlorgehalt $^{75}/_{100}$ der Flüssigkeit gewesen wäre; waren nun in einem Liter der Flüssigkeit 10 Gramme Chlorkalk gelöst, so enthielten diese also $^{75}/_{100}$ Liter Chlor, ein Kilogramm Chlorkalk also 75 Liter Chlorgas.

Man erhält aber, wenn auch streng nach der Vorschrift verfahren wird, nach dieser Prüfungsmethode kein sehr genaues und zuverlässiges Resultat. Das schnelle Hineinschütten, die Eigenschaft der Indiglösung, auch durch Kalkwasser bis zu einem gewissen Grade entfärbt zu werden, sind schon Fehlerquellen, auch soll chlorsaurer Kalk entfärbend wirken, und es zeigen sich Verschiedenheiten, wenn man die Indigsolution auf einmal oder allmälig zu der Chlorkalklösung gieſst oder diese zu jener. — Der gröfste Mangel aber liegt in der Veränderlichkeit der Indigsolution, die bei dem Aufbewahren, selbst wenn sie ganz vor dem Lichte geschützt ist, allmälig an Indigblau abnimmt und dann natürlich vollkommen unbrauchbare Resultate liefert.

Penot schlug Schwefelbarium als chlorometrische Flüssigkeit vor. Enthält die Flüssigkeit freies Chlor, so bildet sich Chlorbarium und Schwefel wird abgeschieden, enthält sie chlorigsauren Kalk, so entsteht Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt; aus dem Schwefel oder dem schwefelsauren Baryt könnte somit der Chlorgehalt zweckmäfsig bestimmt werden, da man leicht sehen kann, ob man keinen Ueberschuss von Schwefelbarium zugesetzt hat, wenn man ein mit essigsaurem Blei befeuchtetes Papier in die Flüssigkeit taucht, welches in diesem Falle augenblicklich schwarz werden müsste Nach Gay-Lussac enthält 1 Kilogr. Chlorkalk 320,8 Gramme Chlor. Man muss sich daher, um mit den nach der Gay-Lussac'schen Methode erhaltenen, vergleichbare Resultate zu erzielen, eine Lösung von Schwefelbarium darstellen, von der 100 Grade 5 Gramme besten Chlorkalks völlig zersetzen. Dann entspricht jeder Grad 3,2 Grammen Chlor oder nahe einem Liter Chlorgas. Aber die Schwefelbariumlösung verändert sich ziemlich schnell an der Luft; man muss sie daher häufig auf ihren Gehalt prüfen. Sie muss durch eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd, welche auf 1 Liter 73,05 Gramme enthält, in der Art vollständig zersetzt werden, dass sich Schwefelzink und schwefelsaurer Baryt abscheiden und nichts in dem Wasser gelöst bleibt (*Dingl. polyt. Journ. Bd.* 40. *S.* 142., *Erdm. Journ. Bd.* 10. *S.* 489.).

Zenneck und Henry und Plisson schlugen vor, den Chlorgehalt zu bestimmen, indem man das Stickstoffgas messe, welches Chlor durch Zersetzung von Ammoniak zu entwicklen im Stande sey; aber einerseits ist das Verfahren umständlich und schwierig auszuführen, anderseits ungenau, da für jedes Volumen Chlor nur $^1/_3$ Vol. Stickgas ent-

steht, etwaige Fehler sich daher multipliciren (*Erdm. Journ. Bd.* 10. *S.* 293; ebendas *Bd.* 12. *S.* 266.; ebendas. *Bd.* 16. *S.* 221.; ebendas. *Bd.* 13. *S.* 266.; ferner: siehe diese und einige andere Prüfungsarten Art. Braunstein, Handwörterb. Bd. 1. S. 937.).

Marozeau schlägt vor, den Chlorgehalt zu bestimmen durch die Menge von Quecksilberchlorür (Calomel), welches dadurch in Chlorid (Sublimat) verwandelt werden kann. Man löst Quecksilber in Salpetersäure so lange, bis die Lösung kein Oxydsalz mehr enthält. Durch Zusatz von Kochsalz, wodurch das Oxydul vollständig als Chlorür gefällt wird, erfährt man den Inhalt der Lösung an Quecksilberoxydul. Ein bekanntes Mafs dieser Probeflüssigkeit wird nun mit etwas überschüssiger Salzsäure vermischt und dann so viel der chlorhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bis nach gutem Umrühren alles Chlorür in Chlorid verwandelt, aufgelöst ist. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist und da es gerade noch einmal so viel Chlor aufnimmt, um Chlorid zu werden, so berechnet sich daraus leicht, wenn man den Gehalt an Oxydul in der Flüssigkeit für ein bestimmtes Mafs ermittelt hat, wieviel die chlorhaltige Flüssigkeit Chlor enthält (*Erdm. Journ. Bd.* 12. *S.* 54.) (Balland über die Chlorprobe vermittelst Quecksilber. *Journ. de Pharm.* 1838. *S.* 105. und *Dingl. polyt. Journ. Bd.* 68. *S.* 299.). Houton-Labillardiere schlug Jodstärke vor, um den Chlorgehalt zu ermitteln (*Dingl. polyt. Journ. Bd.* 21. *S.* 263.).

Im Jahre 1835 publicirte Gay-Lussac (*Annales de Chemie et de Phys.* 1835. *S.* 225. und *Dingl. polyt. Journ. Bd.* 60. *pag.* 128.) eine neue Abhandlung über die Chlorimetrie, worin er drei Verfahrungsweisen beschreibt; die erste beruht auf der Eigenschaft des Chlors, die arsenige Säure in Arseniksäure zu verwandeln, und dies ist die seither in Frankreich allgemein in Anwendung gebrachte. Die Verdünnung der Probeflüssigkeit ist wie bei der Indigprobeflüssigkeit in der Art bewerkstelligt, dass die entfärbende Kraft eines Volumens trocknen Chlorgases bei 0° Temperatur und mittlerem Luftdruck von 0,76 M. als Einheit betrachtet und diese in 100 Thle. getheilt wird, so dass also die Angaben dieses Chlorimeters denen des alten entsprechen. Nach gleichen Principien ist die Anfertigung von Probeflüssigkeiten, welche Cyaneisenkalium oder Quecksilberoxydul als chlorimetrische Substanz enthalten an demselben Orte von Gay-Lussac beschrieben. Die Anwendung der Arseniklösung ist aber die sicherste, gebräuchlichste und somit auch die wichtigste geworden.

Auf einen Irrthum, der bei dieser Prüfungsmethode sich einschleichen kann, ist erst vor nicht langer Zeit aufmerksam gemacht worden (*L'Institut* 1841. *pag.* 126. und *Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XXXIX. S.* 124.). Wird nämlich die Chlorkalklösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt sich der unterchlorigsaure Kalk, Cl_2O, CaO, in chlorigsauren, Cl_2O_4 CaO, und dieser zerstört bei Zusatz von Salzsäure augenblicklich die Indigtinctur, so dass also dieses Mittel zur Beurtheilung des Zeitpunktes, wo die arsenige Säure in Arsensäure übergegangen ist, seinen Werth verliert. Das salpetersaure Quecksilberoxydul verhält sich aber gleich gegen beide Oxydationsstufen des Chlors. Uebrigens findet die merkwürdige Verwandlung des unterchlorigsauren Salzes in unterchlorsaures nur im directen, aber keineswegs im

zerstreuten Sonnenlichte statt, sie ist also leicht zu vermeiden und verringert nicht die Anwendbarkeit der arsenigen Säure als chlorimetrisches Mittel, wenn man nur die zu prüfende Lösung gegen die directen Sonnenstrahlen schützt.

Um eine oder die andere dieser drei Prüfungsmethoden in Anwendung zu bringen, ist es vor allem erforderlich, sich eine Normalflüssigkeit, welche ihr gleiches Volumen Chlor (bei 0° Temperatur und 0,76 M. Luftdruck) enthält, zu bereiten. Dies geschieht am einfachsten auf folgende Weise: man füllt eine luftdicht verschliefsbare Flasche mit trocknem Chlorgas, verschliefst sie und öffnet den Pfropf erst, wenn man sie, mit dem Halse nach unten gerichtet, in ein tiefes Gefäfs mit Kalkmilch getaucht hat. Es dringt etwas Lauge in die Flasche, man verschliefst sie wieder und schüttelt um, ohne jedoch den Hals aus der Flüssigkeit zu nehmen. Hierdurch wird ein Theil des Gases absorbirt; man öffnet wieder den Pfropf unter der Flüssigkeit, es tritt mehr derselben in die Flasche, und wiederholt die Operation so oft, bis alles Gas absorbirt ist. Ein Gehalt des Gases an atmosphärischer Luft ist ohne Nachtheil, denn nur das Chlor wird absorbirt und nur das Volumen, welches es einnahm, kann durch die Lauge ersetzt werden; ihr Chlorgehalt wird daher stets gleich ausfallen.

Die so erhaltene Chlorlösung würde den verlangten Gehalt von 100° haben, wenn das Gas bei 0° Temperatur und 0,76 Meter Luftdruck in die Flasche gebracht worden wäre; war aber Thermometer- und Barometerstand ein anderer, z. B. die Temperatur $= t$ und der Barometerstand $= p$, so wird ihr wirklicher Gehalt $= 100 \times \frac{p}{0,76} \times \frac{267}{267+t}$ seyn. Der Luftdruck sey z. B. $= 0,75$ und die Temperatur 16° C. gewesen, so ist der Gehalt der Lauge an Chlor nur $100 \times \frac{0,75}{0,76} \times \frac{267}{283} = 94,2°$. Will man nun mit dieser Chlorlösung die normale Arseniklösung bereiten, so darf man diese nur so weit verdünnen, dass schon 94,2 Mafstheile derselben hinreichen, um 100 Mafstheile der chlorhaltigen Flüssigkeit zu zersetzen. Anstatt getrocknetes Chlorgas kann man auch mit Feuchtigkeit gesättigtes anwenden. In diesem Falle muss die der Temperatur t entsprechende Elasticität des Wasserdampfes mit in Rechnung gezogen werden; bezeichnen wir sie mit dem Buchstaben f, so erhalten wir die Formel $+ 100° \times \frac{p-f}{0,76} \times \frac{267}{267+t}$.

Eine andre Bereitungsmethode für die normale Chlorlösung besteht darin, Salzsäure mit so viel Mangansuperoxyd zu behandeln, dass dadurch ein Liter Chlorgas entsteht (s. Art. Braunstein Thl. I. S. 938) und das entwickelte Gas in ein Liter Kalkmilch zu leiten. Mit der auf die eine oder andre Weise dargestellten Chlorlösung bereitet man alsdann in der Art verdünnte Lösungen von arseniger Säure, Eisencyankalium oder Quecksilberoxydul, dass 100 Thle. derselben 100 Thle. der Chlorlösung zu zersetzen vermögen. Zu diesem Zweck löst man fein zerriebene arsenige Säure bis zur Sättigung in kochender Salzsäure, verdünnt sie alsdann nach der gleich zu beschreibenden Weise und färbt sie durch

einige Tropfen Indiglösung blau. Wird diese Säure nun von genau ermitteltem Gehalt an arseniger Säure mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen in Berührung gebracht, so scheinen diese vorzugsweise oxydirend auf die Säure zu wirken und ihren Einfluss auf den Indig erst dann zu äufsern, wenn jene ganz in Arsensäure übergegangen ist. Hierin liegt ein sicheres Mittel, die Fortschritte der Wirkung des Chlors und den Augenblick, wo sie ihre Grenze erreicht hat, genau zu beobachten.

Es sollen nun kurz die von Gay-Lussac bei seinen Prüfungsmethoden angewandten Apparate beschrieben werden, wodurch alsdann die genaue Angabe des Verfahrens selbst sehr erleichtert wird.

Fig. 6.

Fig. 6. ist eine Saugröhre, die bis zu dem Striche *a* 10 Kubikcentimeter oder 10 Gramm Wasser fassen kann. Man füllt sie durch Eintauchen oder Aufsaugen etwas über den Strich *a* und verschliefst sie dann an dem obern Ende rasch mit dem Zeigefinger. Beim Lüften des Fingers wird etwas Flüssigkeit ausfliefsen und auf diese Weise lässt sie sich leicht genau bis *a* gefüllt erhalten. Die abgemessene Menge von 10 Cubikcentimeter Arseniklösung lässt man nun durch Wegnehmen des Fingers in ein reines Becherglas auslaufen und bringt die letzten Tropfen durch Hineinblasen aus der Röhre in das Glas.

Fig. 7. ist das Mafs für die Chlorlösung; 100 Abtheilungen desselben enthalten 10 Cubikcentimeter, also dasselbe Volumen wie Fig. 6., es muss ungefähr denselben Durchmesser wie diese Röhre haben und 180 bis 200 Abtheilungen enthalten, also ungefähr die doppelte Menge Flüssigkeit fassen wie die Saugröhre. Ferner bedarf man noch einer in Cubikcentimeter getheilten Saugröhre, einer ein Liter fassenden Flasche für die jedesmalige chlorhaltige Lösung und einer schwefelsauren Indiglösung Die Bereitung der normalen Arseniklösung ist folgende. Da die Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure concentrirt ist, so nimmt man mit der in Cubikcentimeter getheilten Saugröhre 2 C. C. also $\frac{1}{5}$ des Inhalts der Saugröhre Fig. 6. heraus, gieſst sie in ein Becherglas und färbt sie durch einige Tropfen Indigsolution schwach blau. Aus dem bis zum Nullpunkte mit der normalen Chlorlösung gefüllten Mafskännchen Fig. 7. gieſst man nun so lange tropfenweise in die Arsenlösung, welche man durch Schwenken des Glases fortwährend in Bewegung erhält und mischt, bis die blaue Farbe zu verschwinden beginnt. Nun fügt man noch einen Tropfen Indiglösung hinzu und fährt mit dem Zusatz der Chlorlösung so lange fort, bis die blaue Färbung plötzlich verschwindet. Jetzt liest man ab, wie viel Grade der Chlorlösung man verbraucht hat. Es seyen z. B. 108° nöthig gewesen, da man aber nur $\frac{1}{5}$ der Arseniklösung, nur 2 C. C. statt 10 C. C. verwandt hat, so ist ihre Stärke 5mal so grofs, also = 540. Wäre die Probe ganz genau, so dürfte man die Säure nur mit 4,40mal ihrem Volumen Wasser verdünnen, um die normale Arsenlösung zu erhalten. Man wird aber besser thun, etwas weniger Wasser zuzufügen und die Probe zu wiederholen. Angenommen, man fände bei einer

Fig. 7.

neuen Probe, dass 102° der Chlorlösung nöthig waren, um jetzt die 10 C. C., den Inhalt der Saugröhre Fig. 6, der Arseniklösung zu zersetzen, so wird sich durch einfache Rechnung ergeben, dass wir diese in dem Verhältniss von 100 zu 102 verdünnen müssen, denn wir wünschen eine Lösung zu erhalten, von welcher 100 Thle. auch 100 der normalen Chlorlösung bedürfen; 10 C. C. der erstern sollen durch ein gleiches Volumen der letztern vollständig zerlegt werden. Also 102 Chlorlösung verhalten sich zu 100 Arsenlösung, wie 100 Chlorlösung zu der Menge Arsenlösung, welche mit so viel Wasser verdünnt werden muss, dass sie ebenfalls 100 Raumtheile einnimmt, $102 : 100 = 100 : x$; $\frac{10000}{102} = 98{,}04$. Die Arsenlösung muss daher noch mit 1,96 Raumtheilen Wasser verdünnt werden.

Ist die Lösung der arsenigen Säure genau und richtig bereitet, so ist die Prüfung jeder Sorte von Chlorkalk oder Chlorlösung leicht zu bewerkstelligen. Man wiegt 10 Gramme Chlorkalk ab, reibt diesen mit Wasser in einem Mörser an und spült alles sorgfältig in das Gefäfs, welches ein Liter Flüssigkeit fasst, füllt dies bis zu der bezeichneten Stelle und schüttelt gut um. Hiermit füllt man das Mafskännchen Fig. 7. bis zum Nullpunkte. In ein Becherglas bringt man so viel der Arsenlösung als die Saugröhre (Fig. 6.) bis zum Striche *a* fassen kann, 10 C. C., und färbt sie durch einige Tropfen Indiglösung blau. Indem man dies Glas beständig umschwenkt, gieſst man langsam von der Chlorkalklösung hinzu, bis die blaue Farbe fast verschwindet, dann setzt man von Neuem einen Tropfen Indigsolution hinzu, tropft vorsichtig von der Chlorkalklösung hinein, bis die Färbung verschwindet, was nun ganz plötzlich geschieht, weshalb man sehr aufmerksam seyn muss, nicht zu schnell und zu viel auf einmal auszugiefsen, und liest nun die verbrauchte Menge von Graden der Chlorkalklösung an dem Mafskännchen ab. Die Angaben, welche man hierdurch über den Chlorgehalt des Chlorkalkes erhält, sind nicht direct, sondern sie stehen im umgekehrten Verhältniss zu der Anzahl von Mafstheilen der chlorhaltigen Lösung, welche man verbrauchte. Würde die Arsenlösung nach und nach einem bestimmten, stets gleichbleibenden Mafse der Chlorkalklösung zugesetzt, so würde man in der verbrauchten Arsenlösung directe Angaben über den Gehalt des Chlorkalkes an Chlor erhalten, aber es findet hier der Nachtheil statt, dass durch die Säure sogleich Chlor in grofser Menge entbunden wird, welches, wenn noch nicht hinreichend arsenige Säure vorhanden ist, worauf es wirken kann, entweicht und irrige, zu geringe Angaben veranlasst. — Gesetzt, man hätte 108° der Chlorkalklösung zur vollständigen Entfärbung bedurft, so wird sich der Chlorgehalt aus der Proportion ergeben $108 : 100 = 100 : x$; $= 92{,}6°$. Denn man bedurfte 108 Mafstheile chlorhaltiger Flüssigkeit, um 100 der Arsenlösung zu zerlegen, wie viel dieser werden durch 100 Mafstheile der ersteren zersetzt werden können?

Um die Rechnung zu ersparen, hat Gay-Lussac folgende Tabelle entworfen:

Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.
10°	1000	59°	169	108°	92,6	157°	63,7	206°	48,5
11	909	60	167	109	91,7	158	63,3	207	48,3
12	833	61	164	110	90,9	159	62,9	208	48,1
13	769	62	161	111	90,1	160	62,5	209	47,8
14	714	63	159	112	89,3	161	62,1	210	47,6
15	667	64	156	113	88,5	162	61,7	211	47,4
16	625	65	154	114	87,7	163	61,4	212	47,1
17	588	66	151	115	86,9	164	61,0	213	46,9
18	555	67	149	116	86,2	165	60,6	214	46,7
19	526	68	147	117	85,5	166	60,2	215	46,5
20	500	69	145	118	84,7	167	59,9	216	46,3
21	476	70	143	119	84,0	168	59,5	217	46,1
22	454	71	141	120	83,3	169	59,1	218	45,9
23	435	72	139	121	82,6	170	58,8	219	45,7
24	417	73	137	122	82,0	171	58,5	220	45,5
25	400	74	135	123	81,3	172	58,1	221	45,2
26	385	75	133	124	80,6	173	57,8	222	45,0
27	370	76	130	125	80,0	174	57,5	223	44,8
28	357	77	130	126	79,4	175	57,1	224	44,6
29	345	78	128	127	78,7	176	56,8	225	44,4
30	333	79	127	128	78,1	177	56,5	226	44,2
31	323	80	125	129	77,5	178	56,2	227	44,0
32	312	81	123	130	76,9	179	55,9	228	43,8
33	303	82	122	131	76,3	180	55,5	229	43,6
34	294	83	120	132	75,7	181	55,3	230	43,5
35	286	84	119	133	75,2	182	54,9	231	43,3
36	278	85	118	134	74,6	183	54,6	232	43,1
37	271	86	116	135	74,1	184	54,3	233	42,9
38	263	87	115	136	73,5	185	54,1	234	42,7
39	256	88	114	137	73,0	186	53,8	235	42,5
40	250	89	112	138	72,5	187	53,5	236	42,4
41	244	90	111	139	71,9	188	53,2	237	42,2
42	238	91	110	140	71,4	189	52,9	238	42,0
43	233	92	109	141	70,9	190	52,6	239	41,8
44	227	93	107	142	70,4	191	52,4	240	41,7
45	222	94	106	143	69,9	192	52,1	241	41,5
46	217	95	105	144	69,4	193	51,8	242	41,3
47	213	96	104	145	69,0	194	51,5	243	41,1
48	208	97	103	146	68,5	195	51,3	244	41,0
49	204	98	102	147	68,0	196	51,0	245	40,8
50	200	99	101	148	67,6	197	50,8	246	40,6
51	196	100	100	149	67,1	198	50,5	247	40,5
52	192	101	99	150	66,7	199	50,3	248	40,4
53	189	102	98	151	66,2	200	50,0	249	40,2
54	185	103	97,1	152	65,8	201	49,7	250	40,0
55	182	104	96,1	153	65,4	202	49,5		
56	179	105	95,2	154	64,9	203	49,3		
57	175	106	94,3	155	64,5	204	49,0		
58	172	107	93,4	156	64,1	205	48,8		

Folgende wenige Beispiele werden am besten erläutern, wie man sich in einzelnen Fällen dieser Probe zu bedienen hat und welche Resultate man dadurch erhält.

Man erinnere sich, dass man zur Ausmittelung der Stärke des Chlorkalks von demselben 10 Gramme nimmt, also den hundertsten Theil eines Kilogramms. Wenn man also die Stärke oder den Gehalt eines Chlorkalks z. B. zu 95° gefunden hat, so wird ein Kilogramm desselben 9500° enthalten.

Es ist ein Chlorkalk von 95° gegeben, und man will wissen, wie viele Kilogramme davon nöthig sind, um 150 Liter einer Auflösung von 15° zu erhalten.

Die Auflösung muss $15° \times 150 = 2250°$ enthalten. Das erforderliche Quantum Chlorkalk ergiebt sich in Kilogrammen aus der Proportion:

$$9500° : 1 \text{ Kil.} = 2250° : x = {}^{2250}/_{9500} = 0{,}237 \text{ Kil.}$$

Man braucht folglich nur 237 Gramm von diesem Chlorkalk aufzulösen.

Es sind 150 Liter Chlorkalkauflösung von 15° gegeben und sie sollen auf 40° gebracht werden.

Man hat in der Auflösung $15° \times 150$ Liter $= 2250°$;
man will, dass sie enthalte $40° \times 150 = 6000°$;
was man zusetzen muss, ist also die Differenz
dieser zwei Zahlen, oder . . . . . 3750°.

Wenn nun der anzuwendende Chlorkalk 95° stark ist, setzt man die Proportion an:

$$9500° : \text{Kil.} = 3750° : x \text{ Kil.} = 0{,}395 \text{ Kil.}$$

Wenn 150 Liter Chlorkalkauflösung von 235° gegeben sind, wie viel Wasser muss man zusetzen, um sie auf 80° zurückzubringen?

Wenn man das ganze Volum der Auflösung nach dem Zusatze des Wassers mit x bezeichnet, wird die Anzahl von Graden, oder $80° \times x$, gleich seyn der gegebenen Anzahl von Graden, oder $80° \times x = 235° \times 150$ Lit.; daraus ergiebt sich $x = 440{,}6$ Lit. Man braucht also an Wasser nur die Differenz zwischen 440,6 und 150 Lit., nämlich 290,6 Lit. zuzusetzen.

Es sey der Gehalt einer sehr schwachen Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Anstatt ein ganzes Mafs Arsenikauflösung zu nehmen, nimmt man davon nur $^1/_{10}$ oder 1 Cubikcentimeter mit der Saugröhre. Man ermittelt den Gehalt wie gewöhnlich und dividirt das Resultat mit 10. Wenn man z. B. fand, dass 200 Abtheilungen Chlorür erforderlich sind, um $^1/_{10}$ normaler Arseniklösung zu zerstören, so ist der Gehalt nach der Tabelle 50° und reducirt sich, mit 10 dividirt, auf 5°.

Es sey der Gehalt einer sehr starken Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Man kann denselben direct ausmitteln: wenn man z. B. findet, dass nur 20 Abtheilungen Chlorür nöthig sind, beträgt der Gehalt 500°; um

aber ein genaueres Resultat zu erhalten, nimmt man 5 Mafs Arsenikauflösung; man findet dann vielleicht den Gehalt gleich 99°, was mit 5 multiplicirt, 495° giebt. Das letztere Resultat verdient in diesem Falle mehr Zutrauen, als das zuerst erhaltene.

Wie man die Chlorimetergrade in Volum- und Gewichtstheile von Chlor umsetzen kann.

Nach der angenommenen Graduirung entspricht 1 Grad dem hundertsten Theile eines Liters; folglich entsprechen 95° z. B. für 10 Gramm Chlorkalk 0,95 Liter. Für 100 Gramme macht dies 9,6 Lit. und für 1 Kil. 95 Lit. Die Anzahl von Graden, welche der Gehalt angiebt, entspricht also für 1 Kil. Chlorkalk einer gleichen Anzahl von Litern trocknen Chlorgases, bei 0° Wärme und 0,760 Met. Druck gemessen.

Ein Liter Chlorgas wiegt unter diesen Umständen 3,1689 Gr. Für 1 Kil. Chlorkalk wiederholt sich also dieses Gewicht so oft, als der Gehalt Grade angiebt. Wenn z. B. der Gehalt des Chlorürs 108° ist, wird 1 Kil. desselben

$$3{,}1689 \text{ Gr.} \times 108 = 342{,}2 \text{ Gr. Chlor enthalten.}$$

Mit wenigen Worten lässt sich jetzt beschreiben, wie man zu demselben Zwecke sich einer Lösung von Cyaneisenkalium als chlorometrischer Flüssigkeit bedienen kann.

Man bereitet sich eine Lösung von Blutlaugensalz in Wasser, welche man mit Salzsäure ansäuert und die im Stande ist, ihr gleiches Volumen der normalen Chlorlösung zu zersetzen; man bedarf dazu ungefähr 35 Gramm des Salzes auf 1 Liter Flüssigkeit. Auch dieser setzt man einen Tropfen Indigsolution zu, um an der Entfärbung die Sättigung beobachten zu können, misst davon 10 C. C. mit der Saugröhre ab und setzt nach und nach, wie oben genau beschrieben, die zu prüfende Chlorkalklösung hinzu. Die obenstehende Tabelle giebt dann auch hier den Chlorgehalt zu erkennen.

Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorimetrische Flüssigkeit ist der Zusatz von Indig nicht nöthig, da man den Sättigungspunkt an der vollständigen Lösung des durch Zusatz von Kochsalz erzeugten Chlorürs leicht erkennt. 18⅛ Gramm Quecksilber, in 200 C. C. Salpetersäure von 22° Baumé in der Kälte gelöst und mit Wasser zu einem Liter Flüssigkeit verdünnt, liefert nahe die normale Verdünnung. Man muss sie aber stets durch die normale Chlorlösung auf ihren Gehalt untersuchen, weil sich leicht Oxydsalz gebildet haben kann, wodurch ein gleiches Volumen weniger wirksam seyn würde, da das Oxydsalz ohne Einwirkung ist. Zu diesem Zwecke versetzt man die Quecksilberoxydullösung mit Kochsalz, wodurch Chlorür gefällt wird, und setzt dann so viel der normalen Chlorflüssigkeit zu, bis alles gelöst ist, und verdünnt sie dann in dem Grade, dass 10 C. C. jener hinreichen, das aus 10 C. C. der letztern durch Kochsalz fällbare Chlorür in Chlorid zu verwandeln, aufzulösen. Mit dieser normalen Quecksilberlösung wird die Prüfung von chlorhaltigen Flüssigkeiten oder Chlorkalk gerade wie mit der normalen Arseniklösung vorgenommen und man erfährt eben so den Chlorgehalt aus den verbrauchten Mafstheilen der chlorhaltigen Flüssigkeit nach der obenstehenden Tabelle.

Alle diese Methoden sind nicht sehr einfach und die erlangten Resultate nur bei grofser Sorgfalt so genau als die, welche man nach ei-

ner von Otto in seiner Bearbeitung von Graham's Lehrbuche folgendermafsen beschriebenen Verfahrungsweise leicht und sicher erhält.

Diese Methode beruht auf dem Umstande, dass das bleichende Chlor des Chlorkalkes das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt. Hierzu sind auf je 39 Gewichtstheile Eisenvitriol 5 Theile Chlor erforderlich. Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) zu den chlorimetrischen Versuchen bereitet man sich am besten auf folgende Weise. Man löst rostfreie eiserne Nägel in verdünter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen auf, filtrirt die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, so wie sie abläuft, mit Weingeist, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süfst ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fliefspapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschliefsende Gefäfse. Er muss ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulich weifser Farbe darstellen und hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefäfsen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert. Man kann auch gut krystallisirten oxydfreien und aufserdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, dies Pulver entweder zwischen Tuchlappen, oder zwischen Fliefspapier kräftig pressen und dann in wohl zu verschliefsende Gläser bringen. Durch Auflösen von Eisenvitriol in Wasser und Fällen der Auflösung mit Weingeist erhält man kein so schönes Präparat, als durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung.

Zu dem chlorimetrischen Versuche werden 39 Gran Eisenvitriol (durch 5 Gran Chlor höher oxydirbar) in ungefähr 4 Loth Wasser geworfen, welche sich in einem Becherglase oder Cylinder befinden (ein gewöhnliches gröfseres Trinkglas kann deren Stelle vertreten), und durch Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöst. Die Auflösung wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Hierauf schüttet man 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalks in einen Porzellan- oder Serpentinmörser, zerreibt dieselben aufs sorgfältigste mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser, gieſst die milchige Flüssigkeit in eine hunderttheilige Glasröhre (Fig. 8), welche ungefähr 100 C. C. fasst, spült den Mörser mit etwas Wasser nach, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Alkalimeter bis 0 angefüllt ist, und mischt den Inhalt durch einigemal wiederholtes Umkehren des Instruments, indem man die Oeffnung mit dem weichen Muskel des Daumens verschliefst. Man gieſst nun aus dem Alkalimeter von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu der Eisenvitriolauflösung, bis dieselbe vollständig in eine Eisenoxydauflösung verwandelt worden ist, und notirt sich dann die Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit. Die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wird sehr leicht mit Hülfe von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) ermittelt, welches mit Eisenoxydullösung und nicht mit Eisenoxydlösung einen berlinerblauen Niederschlag hervorbringt. Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser auf und besprengt einen Porzellanteller mit Tropfen dieser Auflösung. Nach je-

Fig. 8.

dem Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe taucht man diesen in einen auf dem Teller befindlichen Tropfen. So lange ein blauer Niederschlag in dem Tropfen entsteht, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber anstatt des blauen Niederschlags eine braune Färbung oder Fällung erzeugt wird, ist die hinreichende Menge derselben verbraucht, d. h ist das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd umgeändert. Je reicher der Chlorkalk an der bleichenden Chlorverbindung war, um desto weniger Grade sind aus dem Alkalimeter verbraucht worden, denn die Anzahl von Graden, welche 5 Gran Chlor enthalten, wird immer diese Umänderung bewerkstelligen. Nach jedem Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet, braucht man mit dem fernern Zugiefsen nicht sehr ängstlich zu seyn, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen; sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, muss man vorsichtiger seyn und die Prüfung nicht unterlassen. Nur der Geübte kann mit Sicherheit blofs den Geruch als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, nach starkem Umrühren, noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt, so hat man also die erforderliche Menge von Chlorkalkflüssigkeit verbraucht. Den Chlorgehalt des Chlorkalkes findet man nach beendetem Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich anzusetzen: die verbrauchten Grade ($\frac{f}{g}$) der Chlorkalklösung zeigen 5 Gran Chlor an, wie viel zeigen 100 Grade (die ganze im Alkalimeter befindliche Menge) derselben an ($\frac{f}{g} : 5 = 100 : x$), und man erhält so die Grane Chlor, welche in 50 Granen Chlorkalk (der zum Versuche angewendeten Menge) enthalten sind. Multiplicirt man diese mit 2, so erhält man den Procentgehalt. Sind z. B. zur Oxydation der 39 Gran Eisenvitriol verbraucht worden 36 Grade der Chlorkalkflüssigkeit, so hat man $36 : 5 = 100 : x$; $x = 13{,}89$. Es sind also in 50 Gran Chlorkalk 13,89 Gran Chlor enthalten, in 100 Gran daher $13{,}89 \times 2 = 27{,}78$ Gran, oder der Chlorkalk enthält 27,78 Proc. bleichendes Chlor. Die Rechnung kann noch vereinfacht werden; man hat nämlich, um den Procentgehalt zu erfahren, nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren; in unserm Falle also $\frac{1000}{36} = 27{,}78$.

Sind, um noch ein Beispiel zu geben, bei dem Versuche 80 Grade der Chlorflüssigkeit verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 12,5 Procent Chlor; nämlich $\frac{1000}{80} = 12{,}5$.

Um die Rechnung ganz ersparen zu können, ist folgende Tabelle entworfen worden:

Tabelle,

welche die Procente an bleichendem Chlor im Chlorkalk aus der verbrauchten Anzahl der Grade der Chlorkalkflüssigkeit angiebt, wenn zur Probe 39 Gran Eisenvitriol und 50 Gran Chlorkalk genommen worden sind.

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	100	10,0

Bei sehr gutem Chlorkalk kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine gröfsere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen, wodurch der unvermeidliche Versuchsfehler kleiner wird; man muss dann aber bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 setzen, oder man muss die aus der Tabelle gefundenen Procente verdoppeln. Von Chlorkalk, welcher weniger als 10 Procente Chlor enthält, muss man 100 Gran zum Versuche anwenden, und die aus der Tabelle gefundenen Procente halbiren. Hat man z. B. bei Anwendung von 100 Gran Chlorkalk 83 Grade der Chlorkalkflüssigkeit verbraucht, so enthält der Chlorkalk $\frac{12,0}{2} = 6$ Proc. bleichendes Chlor.

Versuche haben gezeigt, dass ungeachtet des Ansäuerns der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure (das man aber auch unterlassen kann) während der kurzen Zeit, welche die Probe erfordert, der etwaige Gehalt des Chlorkalkes an chlorsaurem Kalke nicht bemerkbar oxydirend auf den Eisenvitriol wirkt. Als 50 Gran eines Chlorkalkes erst für sich und dann mit chlorsaurem Kali gemengt geprüft wurden, ergab sich der Chlorgehalt in beiden Fällen gleich grofs, aber die nach Beendigung des Versuches im zweiten Falle erhaltene Eisenoxydauflösung entwickelte

beim Erwärmen so viel Chlor (aus dem chlorsauren Salze), dass durch dasselbe noch eine beträchtliche Menge Eisenvitriol höher oxydirt werden konnte.

Damit bei den chlorimetrischen Versuchen der Zeitpunkt, bei welchem die Umänderung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd erfolgt ist, durch das rothe Blutlaugensalz mit Leichtigkeit und Sicherheit gefunden werden kann, ist es nothwendig, dass dies Salz vollkommen frei ist von dem gelben Blutlaugensalze (Ferrocyankalium). Ist letzteres Salz in geringer Menge dabei, so kommt nie die obenerwähnte braune Färbung zum Vorschein, sondern es erscheint, wenn die Oxydation vollständig ist, eine grünliche und bläulich grüne Färbung, welche den Geübten zwar nicht leicht stört, welche den Ungeübten aber leicht irre führen kann. Das rothe Blutlaugensalz ist rein, wenn seine Lösung in einer Eisenoxydlösung keine Spur einer blauen Färbung hervorbringt.

Runge macht den Vorschlag, das durch den Chlorgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit oxydirbare Eisen nach der von Fuchs angegebenen Methode, die auf dem Verhalten des Kupfers zu Eisenoxyd beruht, zu bestimmen. Diese Prüfungsweise ist sehr genau und leicht auszuführen, ganz besonders eignet sie sich, wenn man viele Proben gleichzeitig zu machen hat. Eine abgewogene Menge Chlorkalk wird mit Wasser übergossen und Eisenoxydullösung oder einfach Chloreisen und Salzsäure, beide im Ueberschuss zugesetzt Es entwickelt sich kein Chlor, sondern es bildet sich eine dem Chlorgehalt entsprechende Menge Eisenoxyd. Man bringt nun ein gewogenes, blankes Kupferblech hinein und kocht so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine gelblich grüne übergegangen ist, dann nimmt man das Kupfer heraus, wäscht es ab, wiegt wieder und berechnet nach dem Gewichtsverlust den Chlorgehalt. 100 Gewichtstheile Kupfer entsprechen 55,31 Thln. Chlor. Der Versuch wird am besten in einem Kolben oder einer Retorte mit langem *Halse* vorgenommen; nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbade ist die Reaction längstens beendigt. (*Pogg. Ann.* 1839 *Bd.* 47. *S.* 617.) *V.*

Chlorindatmit. — (Von ἀτμός Duft.) Zersetzungsproduct des Indigos durch Chlor. Von Erdmann entdeckt. Formel: $C_{12}H_6Cl_6O_2$.

Es wird erhalten, wenn man in mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau einen Strom von Chlorgas leitet, indem man die Temperatur möglichst niedrig hält, und die so behandelte Masse der Destillation unterwirft. Mit der wässrigen Flüssigkeit geht ein festes flüchtiges Product über, das sich im Hals der Retorte und in der Vorlage in weifsen Schuppen oder Nadeln anlegt. Erwärmt man diesen Körper, welcher ein Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure ist, mit reinem oder kohlensaurem Kali in einer Retorte, so geht unter Entwickelung von Kohlensäure das Chlorindatmit in geringer Menge mit den Wasserdämpfen über. Es ist weifs, schmilzt in der Wärme zu einem farblosen Oele und verflüchtigt sich leicht im Dampfe von siedendem Wasser; es besitzt einen Geruch nach Fenchel oder Körbel (*Scandix cerefolium L*). In kaltem Wasser ist es wenig, besser in heifsem löslich, Alkohol löst es in der Kälte; von dem Chlorindopten, dem es in seinen äufseren Eigenschaften sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich dadurch, dass es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, sauer reagirt. Von erwärmter Salpetersäure wird es zersetzt. *Sl.*

Chlorindin. Von Erdmann entdeckt.

Formel des Chlorindins $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_2$

» des Bichloridins $C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_2$

Das Chlorindin entsteht, wenn man Chlorisatyd bis zu 220° erhitzt, wobei es in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin zerlegt wird. Um es rein zu erhalten, wird das bei der Destillation des Chlorisatyds in der Vorlage sich sammelnde Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin mit Alkohol so lange gekocht, bis sich die letzten Portionen nicht mehr färben. Das Chlorisatin wird hierdurch aufgelöst und das Chlorindin bleibt als ein schmutzig violettes Pulver zurück, das in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, in Kalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Das Chlorindin bildet sich auch bei der Darstellung der Chlorisatydsäure (s. d. Art.). Dem Chlorisatyd entsprechend verhält sich das Bichlorisatyd, nur liegt die Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, etwas niedriger. Das Bichlorindin ist dem Chlorindin ganz ähnlich. *Sl.*

Chlorindopten. — Das Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure, welches Erdmann bei der Darstellung der letzteren Körper erhielt, nannte er Chlorindopten. Aus der Analyse desselben berechnete er die Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$. Als einen Beweis, dass es in der That ein Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure sey, sah Erdmann sein Verhalten gegen doppelt-kohlensaures Kali, womit es sich beim Digeriren in beide trennt, an. *Sl.*

Chlorindopten, gechlortes s. **Chlorindoptensäure, gechlorte.**

Chlorindoptensäure (Chlorophenissäure). Von Erdmann entdeckt. Formel der wasserfreien Säure $C_{12} H_4 Cl_6 O$

» des Hydrats $C_{12} H_4 Cl_6 O + H_2 O$

Wird aus dem, bei dem Art. Chlorindatmit erwähnten, Gemenge von Chlorindoptensäure und Chlorindatmit das letztere, unter Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Kali durch Destillation abgeschieden, so bleibt in der Retorte chlorindoptensaures Kali, das beim Erkalten zu einem Brei von feinen farblosen Krystallnadeln erstarrt, zurück; die abfiltrirte Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst. Hat das anhängende, überschüssige Kali sich durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt, so löst man die Krystalle in siedendem Alkohol. Beim Erkalten erhält man das chlorindoptensaure Kali in haarförmigen Krystallen. Aus der Auflösung dieses Salzes schlagen Säuren die Chlorindoptensäure in Gestalt von weifsen Flocken, die einen widerlichen Geruch besitzen, nieder. Laurent bewies ihre Identität mit der Chlorophenissäure.

Die Chlorophenissäure stellte Laurent aus dem destillirten Theeröl, wie es im Handel vorkommt, dar. Es wird mehre Male destillirt und dasjenige bei Seite gesetzt, welches einen Siedepunkt von 170° bis 190° besitzt. Die letzten Portionen enthalten viel Naphtalin, wovon man das Oel durch Filtration und wiederholte Destillation trennt. In dieses Oel leitet man einen Strom von Chlorgas und destillirt es nach ein bis zwei Tagen ab; in der Retorte bleibt viel Kohle. In das überdestillirte Oel leitet man sogleich Chlorgas, bis es zu einer krystallinischen teigigen Masse gerinnt. Man bringt diese auf Fliefspapier, welches das anhängende Oel hinwegnimmt, presst die Krystalle aus und reinigt sie durch Auflösen in verdünntem wässrigen Ammoniak in der Hitze, aus

dem beim Erkalten chlorophenissaures Ammoniak krystallisirt und dessen wässrige Lösung man durch Salzsäure zersetzt. Durch Sublimation erhält man sie in Krystallen. Sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; schmilzt bei 40°. Bei 205° siedet sie und destillirt ohne Veränderung über. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen voluminösen citronengelben, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem wenig löslichen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd eine weifse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurrothe Fällung. *Sl.*

Chlorindoptensäure, gechlorte (Chlorophenussäure). Von Erdmann entdeckt.

Formel der wasserfreien Säure nach Laurent $C_{12}\ Cl_{10}\ O$
» des Hydrats $C_{12}\ Cl_{10}\ O + H_2\ O$
» des Silbersalzes $C_{12}\ Cl_{10}\ O + AgO$

Beim Behandeln einer heifs gesättigten weingeistigen Lösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin mit Chlorgas erhält man eine ölige Schicht, welche Chloranil in Krystallen eingemengt enthält. Nach dem Waschen mit Wasser löst Alkohol diese ölige Substanz unter Zurücklassung des Chloranils auf. Die weingeistige Lösung des öligen Körpers der Destillation unterworfen, hinterlässt in der Retorte eine braune harzige Masse, die noch etwas Chloranil enthält. Man destillirt so weit ab, bis die braune Masse dickflüssig zu werden anfängt und behandelt sie nach dem Erkalten mit Alkohol, der das Chloranil zurücklässt. Die von dem Chloranil getrennte Flüssigkeit wird von neuem der Destillation unterworfen. Aus dem harzigen Rückstand entwickelt sich häufig ein flüchtiges krystallinisches Product, das sich bisweilen in langen Nadeln im Hals der Retorte anlegt. Die über der öligen Schicht stehende saure Flüssigkeit hinterlässt bei der Destillation eine harzige Masse, welche ein gleiches Verhalten zeigt und mit obiger identisch zu seyn scheint; man kann sie daher beide vereinigen, um das flüchtige Product daraus zu erhalten. Letzteres geht häufig als eine dicke Flüssigkeit in die Vorlage über, aus welcher an der Luft weifse Nadeln effloresciren, die denen im Hals der Retorte abgesetzten ähnlich sind. Erdmann nannte diesen Körper **gechlortes Chlorindopten**. Wird das ganze Destillat in einer Retorte mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich auf und mit dem Wasser geht eine flüchtige feste Substanz über. Beim Erkalten erhält man in der Retorte prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Kalilauge, worin sie in der Kälte schwer löslich sind, reinigt. Diese Krystalle sind das Kalisalz der gechlorten Chlorindoptensäure. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser fällt Salzsäure die Säure in Gestalt von weifsen Flocken, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigen und in Nadeln sublimiren. In ihren Eigenschaften ist sie der Chlorindoptensäure sehr ähnlich.

Laurent bediente sich zur Reinigung der gechlorten Chlorindoptensäure des sehr verdünnten Ammoniaks, worin er die aus dem unreinen Kalisalz erhaltene Säure in der Siedhitze löste. Es setzt sich eine ölige braune Substanz ab, und aus der filtrirten Flüssigkeit schiefsen beim Erkalten Krystalle, welche das Ammoniaksalz dieser Säure sind, an, die man durch Salzsäure zersetzt. Aus der Mutterlauge erhält man später Nadeln von chlorindoptensaurem Ammoniak. *Sl.*

Digitized by Google

Chlorisatin (Laurent's Chlorisatinase). Von Erdmann entdeckt. Formel des Chlorisatins $C_{16} H_8 N_2 Cl_2 O_4$
» des Bichlorisatins $C_{16} H_6 N_2 Cl_4 O_4$

Durch Sättigen einer Auflösung des durch Einwirkung von Chromsäure oder Salpetersäure auf Indigo erhaltenen Isatins mit Chlor entsteht Chlorisatin und Bichlorisatin, indem das Isatin in ersterm Falle 2 Aeq., in letzterm Falle 4 Aeq. Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl Aequivalente des Chlors austauscht. Auch bei der Darstellung des Chlorindoptens erhält man als Hauptproduct ein Gemenge dieser beiden Körper. Wird nämlich in mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau bei niederer Temperatur Chlorgas geleitet, so färbt es sich rostgelb oder orangefarben; beim Erwärmen backt der Brei harzähnlich zusammen. Es entwickelt sich hierbei kein gasförmiges Product, und die dabei gebildete Salzsäure bleibt in der Flüssigkeit, welche sich gelbroth färbt, gelöst. Wird die mit Chlor behandelte Masse der Destillation unterworfen, so geht mit dem Chlorindopten eine wässrige Flüssigkeit über, welche einen Geruch nach Ameisensäure besitzt, der jedoch nicht von der Gegenwart dieser Säure herrührt. Kocht man, nachdem der gröfste Theil des Chlorindoptens übergegangen ist, den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, so erhält man beim Erkalten Krystalle von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin, welche vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Ihre Auflösung in kochendem Alkohol setzt beim Erkalten Krystalle von Chlorisatin ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Mutterlauge enthält das Bichlorisatin, welches man erhält, wenn man den Alkohol mit Unterbrechungen abdestillirt, die jedesmal beim Erkalten sich bildenden Krystalle, welche noch Chlorisatin eingemengt enthalten, entfernt, wo dann zuletzt chlorisatinfreies Bichlorisatin krystallisirt. Es wird in schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen. Es ist geruchlos und besizt einen bittern Geschmack. Sein Staub reizt zum Niesen; über 160° erhitzt, sublimirt es unter theilweiser Zersetzung in orangegelben durchsichtigen Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, in 200 Thln. siedendem Wasser; Alkohol löst es mit tief orangegelber Farbe, 100 Thle. Alkohol von 0,830 specif. Gew. bei 14° lösen 0,455 Chlorisatin. Seine Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich, von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Von verdünnter Salpetersäure wird es wenig gelöst, von concentrirter wird es beim Erwärmen zersetzt. In wässrigem Ammoniak und Schwefelkalium löst es sich beim Erhitzen; aus seiner Auflösung in letzterm erhält man durch Filtriren der Lösung, Oxydiren des überschüssigen Schwefelkaliums an der Luft, Abdampfen und Behandeln mit Alkohol eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali, worin kein Schwefel enthalten ist. Silbersalze bringen in einer Auflösung von Chlorisatin keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Das **Bichlorisatin** (Laurent's Chlorisatinèse) ist dem Chlorisatin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich; es unterscheidet sich von ihm durch seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Wasser; 100 Thle. Alkohol von 0,830 bei 14° lösen 3,40 Thle. Bichlorisatin. Aus seiner Lö-

sung in Alkohol krystallisirt es in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen.

Ueber das Verhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins zu Kali s. Chlorisatinsäure und Bichlorisatinsäure. *Sl.*

Chlorisatinsäure. Von Erdmann entdeckt.

Formel der Chlorisatinsäure $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5$
» der Bichlorisatinsäure $C_{16}\ H_8\ N_2\ Cl_4\ O_5$

Wird Chlorisatin in Aetzkali gelöst, so nimmt es eine tiefrothe, fast schwarze Farbe an, die jedoch allmälig, beim Erhitzen schnell blassgelb wird. Es entwickelt sich hierbei kein Ammoniak. Aus dieser Auflösung setzen sich beim Erkalten perlmutterglänzende Krystalle von chlorisatinsaurem Kali ab. Um es zu reinigen, wird es zwischen Papier ausgepresst, und nachdem sich das anhängende freie Kali mit Kohlensäure aus der Luft gesättigt, aus siedendem Alkohol durch Erkalten umkrystallisirt. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden; durch Salzsäure aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden, zerfällt sie in Chlorisatin und Wasser. Sie verhält sich hierin wie die Isatinsäure und dieses Verhalten gewährt das sicherste Mittel, das Chlorisatin in reinem Zustande darzustellen.

Die Bichlorisatinsäure entsteht durch Auflösen des Bichlorisatins in erwärmter Kalilauge. Hierbei finden dieselben Erscheinungen, wie bei Bildung des chlorisatinsauren Kalis statt. Die Auflösung giebt beim Erkalten oder Abdampfen glänzende gelbe Krystallschuppen von bichlorisatinsaurem Kali, die man durch Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Aus der concentrirten Auflösung dieses Salzes schlagen Mineralsäuren die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, nieder. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist, als die Chlorisatinsäure, so lässt sie sich doch schwierig in reinem Zustande darstellen, indem sie schon beim Trocknen im luftleeren Raum bei niedriger Temperatur, in Bichlorisatin und Wasser zerfällt. Die blassgelbe wässrige concentrirte Lösung dieser Säure auf 60° erhitzt, färbt sich rothgelb, trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt sich die aufgelöste Säure allmählig in Bichlorisatin und Wasser.

Chlorisatinsaures Kali. Zusammensetzung $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5 + KO$. Es kann aus unreinem Chlorisatin, dem noch Harz und Bichlorisatin anhängt, gewonnen werden, indem das bichlorisatinsaure Kali schwieriger krystallisirt und das Harz mit Kali verbunden in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsaure Kali bildet durchsichtige, blassgelbe, glänzende Schuppen oder flache vierseitige Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol, vorzüglich in starkem. Das Salz besitzt einen intensiv bittern Geschmack. Mit Silbersalzen giebt es einen blassgelben Niederschlag von chlorisatinsaurem Silberoxyd, der in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer Auflösung von Chlorbarium in der Wärme vermischt, erhält man beim Erkalten zarte Nadeln von blassgelber Farbe oder tief goldgelbe glänzende Blätter, welche das entsprechende Barytsalz darstellen. Diese zwei Arten von Krystallen unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt; das gelbe Salz enthält 1 At. das dunkelgelbe 3 At. Krystallwasser, welche bei 160° entweichen.

Bichlorisatinsaures Kali. Formel $C_{16}\ H_8\ N_2\ Cl_4\ O_5 + KO$. Es bildet, nachdem es mehre Male aus Alkohol umkrystallisirt worden ist,

Digitized by Google

blassgelbe, glänzende Blättchen und Nadeln, die sich im Wasser mit strohgelber Farbe lösen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, besser in siedendem, vorzüglich wässrigen. Das aus Wasser krystallisirte enthält 2 At. aus Alkohol 1 At. Krystallwasser.

Chlorisatinsaures Bleioxyd. $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5 + PbO$. Das wasserhaltige ist $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5 + 2$ aq. Man erhält es, wenn man zu der Auflösung von chlorisatinsaurem Kali essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd setzt; es entsteht ein glänzend gelber, gallertartiger Niederschlag, der sich nach einigen Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit in ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver verwandelt, welches das wasserhaltige Salz ist. In siedendem Wasser löst es sich auf, und setzt sich beim Erkalten wieder in scharlachrothen Körnern ab. Bei 160° verliert es die 2 At. Krystallwasser und nimmt eine schmutzig ziegelrothe Farbe an. *Sl.*

Chlorisatyd (Laurent's Chlorisathydase). Von Erdmann entdeckt.

Formel des Chlorisatyds . . . . . $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_4$

„ des Bichlorisatyds (Laurent's Chlorisathydèse) $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_4\ O_4$

Leitet man durch eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so wird die Lösung entfärbt; es bildet sich ein weifser Absatz, der bei Anwendung von Chlorisatin ein Gemenge von Chlorisatyd und Schwefel, bei Anwendung von Bichlorisatin ein Gemenge von Bichlorisatyd und Schwefel ist; letztern entfernt man durch Schwefelkohlenstoff. Zur Darstellung dieser Verbindungen bedient man sich jedoch besser des frisch bereiteten Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums, in welchem sich das Chlorisatin und Bichlorisatin mit Leichtigkeit auflösen. Die Auflösung setzt beim Stehenlassen, schneller beim Erwärmen, einen weifsen, bisweilen gelblich gefärbten Niederschlag ab, den man durch schnelles Waschen mit luftfreiem Wasser frei von Schwefel erhält. Das Chlorisatyd erhält man so als ein weifses, wenig krystallinisches Pulver, das in Wasser wenig, in siedendem Alkohol löslich ist. In Ammoniak löst es sich beim Erwärmen mit rother Farbe, beim Erkalten setzt sich ein rothes Pulver ab. Beim Erhitzen bis zu 220° wird es zersetzt in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin. In erwärmter Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe auf; aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten chlorisatinsaures Kali; die Mutterlauge enthält chlorisatydsaures Kali.

Die Eigenschaften und das Verhalten des Bichlorisatyds stimmen mit denen des Chlorisatyds überein. Beim Erhitzen desselben erhält man Bichlorindin; mit Kali behandelt, bichlorisatydsaures Kali. *Sl.*

Chlorisatydsäure (Chlorhydrindinassäure von Laurent). Von Erdmann entdeckt.

Formel der Chlorisatydsäure $C_{32}\ H_{26}\ N_4\ Cl_4\ O_7$

„ der Bichlorisatydsäure (Chlorhydrindinsäure) $C_{32}\ H_{22}\ N_4\ Cl_8\ O_7$

Wenn man Chlorisatyd in erwärmter Kalilauge auflöst, so krystallisirt beim Erkalten aus der Auflösung chlorisatinsaures Kali. Aus der Mutterlauge schlägt Salzsäure die Chlorisatydsäure mit gelber Farbe nieder. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht; aus der filtrirten Abkochung erhält man beim Erkalten die reine Säure. Der zurückbleibende bräunlich-violette Körper ist Chlorindin. Die Chlorisatydsäure

löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol; Kali löst sie mit gelber Farbe, das gebildete Salz hat nur geringe Neigung zu krystallisiren. Mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlorbarium giebt es gelbe Niederschläge.

Die Bichlorisatydsäure entsteht durch Auflösen von Bichlorisatyd in Alkalien. Seine Auflösung in warmer Kalilauge setzt beim Erkalten glänzende, gelbe Schüppchen von bichlorisatydsaurem Kali ab, aus dessen Auflösung Säuren die Bichlorisatydsäure mit gelblich weifser Farbe fällen. *St.*

Chlorit, ein glimmerähnliches Mineral, dessen Krystalle dem 6gliedrigen System angehören, und einen vollkommen blättrigen Bruch, parallel der Endfläche besitzen. Die herrschende Farbe ist dunkelgrün, spec. Gew. = 2,65 — 2,85. Dünne Blättchen sind biegsam. Er gehört zu den am meisten verbreiteten Fossilien; macht theils eine eigene Gebirgsart, den Chloritschiefer, theils den Begleiter von Erzen, besonders Eisenerzen, aus, während er eben so auf Gängen mit Quarz, Feldspath, Axinit u. s. w. zusammen vorkommt.

In chemischer Hinsicht zerfällt er in zwei Arten:

a) Chlorit $= 3(MgO, FeO) \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3 + 2(MgO \cdot 2aq.)$
b) Ripidolith $= 3(MgO, FeO) \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3 + 2(MgO \cdot aq)$

R.

Chloritoid (Chloritspath), ein Mineral in derben, blättrigen, dunkelgrünen Massen von 3,55 spec. Gew., welches am Ural vorkommt, und dessen Zusammensetzung durch $3\,(FeO, MgO) \cdot SiO_3 + 2\,Al_2O_3 \cdot SiO_3 + 9$ aq. ausgedrückt wird. *R.*

Chloritschiefer s. Chlorit.

Chlorkohlenoxyd. (*Phosgène*). Von John Davy entdeckt und Phosgengas genannt, weil diese Verbindung nur im unmittelbaren Sonnenlicht gebildet wird.

Formel: CO, Cl_2.

Zusammensetzung:

1 At. Kohlenoxyd . . .	= 175,85 . .	28,43
2 At. Chlor	= 442,65 . .	71,57
1 At. Chlorkohlenoxyd .	= 618,50	100,00

Dem Volumen nach besteht es aus:

1 Vol. Kohlenoxyd . . .	= 0,97269
1 Vol. Chlor	= 2,44033
1 Vol. Chlorkohlenoxyd .	= 3,41302.

Man erhält das Chlorkohlenoxyd, wenn gleiche Mafse Chlorgas und Kohlenoxydgas in vollkommen trocknem Zustande in einem Glaskolben gemengt und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt werden. Indem beide Gase sich mit einander verbinden, ziehen sie sich auf die Hälfte ihres vorherigen Umfangs zusammen. Es ist zweckmäfsig, das Kohlenoxydgas in einem kleinen Ueberschuss hinzuzufügen, indem dadurch der Charakter der neuen Verbindung nicht geändert wird.

Das Chlorkohlenoxyd ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, saurem, stechendem Geruch, der dem des Chlors nicht ähnlich ist und Augen, Nase und Luftröhre stark reizt. Alkohol nimmt davon sein 12faches Volumen auf, zersetzt es nicht und erhält dessen eigenthüm-

Digitized by Google

lichen Geruch und Geschmack; von Wasser wird es sogleich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure zersetzt. Das Chlorkohlenoxydgas verbrennt weder mit Wasserstoffgas, noch mit Sauerstoffgas; mit beiden zugleich vermischt, lässt es sich durch den elektrischen Funken entzünden, indem Kohlensäure- und Chlorwasserstoffgas entstehen. Metalle, selbst die von schwacher Verwandtschaft, wie Antimon, zersetzen das Chlorkohlenoxyd, indem Chlormetalle und Kohlenoxydgas entstehen. Eben so verhält sich das Gas in Berührung mit Arsen. Metalloxyde veranlassen unter gleichen Umständen die Entstehung von Chlormetallen und Kohlensäure, deren Volumen gleich dem des zersetzten Gases ist. Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxydes gegen Ammoniak s. Chlorkohlenoxyd-Ammoniak.

In Beziehung auf die Constitution des Chlorkohlenoxydes hat Berzelius (s. dess. Lehrb. Bd. 8. S. 337) die Meinung ausgesprochen, dass es als eine Verbindung eines Kohlenoxydes mit dem entsprechenden Chlorid des Kohlenstoffs anzusehen sey. Durch Verdopplung der oben gegebenen Formel erhält er CO_2, CCl_4, welches der Ausdruck für die Constitution des Gases ist, das er daher kohlensaures Kohlensuperchlorid nennt. *S.*

Chlorkohlenoxydaether, *Ether chloroxicarbonique*, (Chlorkohlensäureäther D.; kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd. B.)

Entdeckt und analysirt von Dumas.

Formel: $COCl_2 + C_4H_{10}O, CO_2$

Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.
6 At.	Kohlenstoff	455,11 . . 33,46	34,2
10 »	Wasserstoff	62,50 . . 4,60	5,0
2 »	Chlor	442,65 . . 32,54	30,7
4 »	Sauerstoff	400,00 . . 29,40	30,1
1 At.	Chlorkohlenäther	1360,26 . 100,00	100,0

In Gasform besteht es aus:

1 Vol. kohlensaurem Aethyloxyd	= . . .	4,105
1 » Chlorkohlenoxyd	= . . .	3,413
1 Vol. Chlorkohlenoxydäther	= . . .	$\frac{7,518}{2}$ = 3,759.

Das gefundene spec. Gew. eines Volumens Dampf ist = 3,823.

Dieser Aether entsteht, wenn man Chlorkohlenoxydgas durch absoluten Alkohol absorbiren lässt, was leicht und unter Wärmeentwickelung geschieht. Nach beendigter Absorption hat sich der Alkohol in zwei Schichten getheilt. Die obere ist eine stark saure, wasserhaltige Flüssigkeit, die untere ist die neugebildete Verbindung, welche durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd von Wasser und Salzsäure befreit wird.

Der Chlorkohlenoxydäther ist farblos, dünnflüssig, in der Entfernung angenehm, in der Nähe erstickend riechend und die Augen zum Thränen reizend. Er ist völlig neutral und röthet nicht Lackmus. Sein spec. Gew. ist 1,139 bei 15°, und sein Siedpunkt ist 94° bei 773^{mm} Druck. Er ist entzündbar und verbrennt, unter Geruch nach Salzsäure, mit

grüner Flamme. Von Wasser wird der Aether nicht gelöst, von warmem Wasser jedoch theilweise zersetzt, indem dies sauer wird. Von Schwefelsäure wird er aufgelöst, beim Erwärmen tritt zuerst Entwickelung von Salzsäure, dann Schwärzung und Entwickelung eines brennbaren Gases ein. Von kaustischem Ammoniak wird der Aether mit Heftigkeit und Erwärmung aufgelöst. Es entsteht dabei neben Salmiak eine neue Verbindung, die grofse, regelmäfsige Krystalle bildet und von Dumas Urethan (s. d.) genannt worden ist. Das Urethan enthält kein Chlor und kann als eine Verbindung des unverändert gebliebenen Kohlensäureäthers mit Carbamid ($C_4H_{10}O$, CO_2 + (O, N_2H_4) betrachtet werden. (Vergl. Chlorkohlenoxyd-Ammoniak.)

Dumas nennt den beschriebenen Aether Chlorkohlensäureäther, von einer andern Ansicht seiner Constitution ausgehend, wonach er eine Verbindung von hypothetischer Chlorkohlensäure (s. d.) mit Aether ist, so dass alsdann seine Formel = $C_2O_3Cl_2$ + C_4H_8, H_2O seyn würde. *S.*

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak. Wenn 1 Vol. Chlorkohlenoxydgas mit Ammoniak vermischt wird, so entsteht, indem 4 Vol. des letztern condensirt werden, eine weifse salzartige Verbindung, die sich unverändert sublimiren lässt, durch Wasser oder die Feuchtigkeit der Luft jedoch in kohlensaures Ammoniak und Salmiak zerlegt wird. Man betrachtete diesen Körper als eine basische Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit Ammoniak. Nach Regnault (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1838. *Oct. p.* 180) hat das beim Vermischen beider Gase erhaltene Product jedoch eine andere Zusammensetzung. Er liefs dasselbe, nach der Darstellung, längere Zeit in Ammoniakgas und dann im Vacuo über Schwefelsäure stehen. Es war nicht zerfliefslich, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Silberlösung sogleich und vollständig zersetzt und die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit gab, mit verdünnten Säuren versetzt, keine Entwickelung von Kohlensäure, was der Fall seyn müsste, wenn das Product eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit Ammoniak gewesen wäre, die sich beim Auflösen mit Wasser in kohlensaures Ammoniak und Salmiak zersetzt hätte. Regnault hält daher jenen Körper für ein Gemeng von Salmiak mit einer eigenthümlichen Substanz, dem Carbamid (s. d.). Dessen Zusammensetzung ist = CO + N_2H_4, d. h. es ist kohlensaures Ammoniak minus 1 At. Wasser. Indem es nach einiger Zeit Wasser aufnimmt, geht es in kohlensaures Ammoniak über. Die Existenz des mit dem Harnstoff isomeren Carbamids kann auch im Zersetzungsproduct des Chlorkohlenoxydäthers, in dem Urethan, angenommen werden. *S.*

Chlorkohlenoxyd-chlorunterschwefelige Säure. Formel: CCl_4SO_2. Beim Einwirken von ungefähr 16 Thln. Königswasser auf 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, oder von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff, wird dieser nach einigen Wochen in eine weifse krystallinische, camphorartige Masse verwandelt, die einen unangenehmen, chlorschwefelartigen Geruch und einen brennend säuerlichen Geschmack besitzt. Dieselbe röthet feuchtes Lakmuspapier, schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt und destillirt unverändert. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, beim Erwärmen damit aber theilweise zersetzt in Salzsäure, schweflige Säure und Kohlen-

säure. Die Verbindung ist löslich in Aether, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff. In der alkoholischen Lösung entsteht durch Silbersalz erst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Von derselben Lösung wird Zink unter Entwicklung eines stinkenden Gases aufgelöst Durch Kali wird die Verbindung aufgelöst und zersetzt, indem schwefligsaures und kohlensaures Kali und Chlorkalium entstehen. Glühendes Eisen zerlegt dieselbe; es entsteht Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemeng von Kohlensäure mit Kohlenoxyd entweicht. Berzelius, der mit Marcet diesen Körper entdeckte und untersuchte, hält ihn für eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit einer entsprechenden Schwefelverbindung, die man chlor-unterschwefelige Säure nennen könnte. Sein Atom wird dann ausgedrückt durch die Formel: $COCl_2 + SOCl_2$. *S.*

Chlorkohlenoxyd-Methyloxyd (*Oxichlorocarbonate d'oxide de Methylène*; chlorkohlensaures Methyloxyd. D. und P.). Entdeckt von Dumas und Peligot. Formel: $C_4H_6Cl_2O_4$ oder $CCl_2O + C_2H_6O$, CO_2. Entsteht beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxyd mit Methyloxydhydrat. Die Bildung und Darstellung geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die der entsprechenden Aethylverbindung (s. Chlorkohlenoxydäther). Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer und flüchtiger als Wasser, von durchdringendem Geruch entzündlich und mit grüner Flamme brennend. Dieser Körper, der die Bestandtheile von 1 At. kohlensaurem Methyloxyd und 1 At. Chlorkohlenoxyd enthält, ist nach der Ansicht von Dumas eine Verbindung von Chlorkohlensäure mit Aether ($C_2O_3Cl_2 + C_4H_8$, H_2O). Bei Berührung desselben mit Ammoniak scheint eine ganz ähnliche Verbindung unter denselben Zersetzungserscheinungen gebildet zu werden, wie bei dem Zusammenbringen von Chlorkohlenoxydäther mit Ammoniak. Dumas und Peligot überzeugten sich, dass hierbei Salmiak und eine zerfliefsliche, krystallisirbare Substanz entsteht, welche sie Urethylan (s. d.) nannten. Vergl. Urethan und *Ann. d. Pharm. Bd.* 15. *S.* 47. *S.*

Chlorkohlensäure. Formel: $C_2O_3Cl_2$. Das Product der Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlenoxydgas, den Chlorkohlenoxydäther ($= C_6H_{10}Cl_2O_4$) hält Dumas für eine Verbindung von Aether mit einer eigenthümlichen Säure, der Chlorkohlensäure. Ihrer Zusammensetzung nach gleicht die Säure einem Doppelatom Kohlensäure, darin 1 At. Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist. Die Chlorkohlensäure ist jedoch weder in isolirtem Zustande, noch in einer andern Verbindung bekannt und ihre Existenz daher eine rein hypothetische. *S.*

Chlorkohlenstoff. Die beiden Elemente verbinden sich nicht direct mit einander, sondern nur bei der Einwirkung von Chlorgas auf gewisse Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, wodurch als letzte Producte der Reaction Salzsäure und Chlorkohlenstoffverbindungen erhalten werden, in denen der Wasserstoffgehalt des Kohlenwasserstoffs durch gleiche Aequivalente von Chlor ersetzt wurde.

Die Verbindung mit der gröfsten Menge von Chlor wird Kohlenstoffsuperchlorid genannt und ist der Kohlensäure proportional zusammengesetzt. Formel: (Regnault) CCl_4.

Zusammensetzung:

		In 100 Thln.
1 At. Kohlenstoff	= 75,85 . . .	7,89
4 » Chlor	= 885,30 . . .	92,11
1 At. Kohlenstoffsuperchlorid	= 961,15 . . .	100,00

1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428
4 » Chlorgas	= 9,7620
1 Vol. Kohlenstffsuperchlorid	$= \frac{10,6048}{2} = 5,3024$

Es wird erhalten durch Zersetzung des Formylsuperchlorids durch Chlor. Die Einwirkung muss lange dauern und durch die Wärme unterstützt werden. Man gieſst das Formylsuperchlorid in eine tubulirte Retorte, die mit einer Vorlage verbunden ist, leitet durch den Tubulus einen Strom von trocknem Chlorgas, während man das Formylsuperchlorid in Dämpfen übertreibt und das Destillat von Neuem so oft wieder in die Retorte zurückgieſst, als man noch Salzsäurebildung beobachtet Hierauf wird das Destillat mit Quecksilber bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs geschüttelt und rectificirt. Es besitzt einen camphorartigen Geruch, ist flüssig, farblos, von 1,599 spec. Gew., siedet bei + 78°, ist destillirbar, durch glühende Röhren getrieben zersetzt es sich in Chlor und niedrigere Chlorverbindungen des Kohlenstoffs. Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat der weingeistigen Lösung zugesetzt verändern es nicht.

Kohlenstoffsuperchlorür. Formel: C_2Cl_6 (Faraday, Regnault).

Zusammensetzung:

2 At. Kohlenstoff	= 151,70 . . .	10,25
6 » Chlor	= 1328,00 . . .	89,75
1 At. Kohlenstoffsuperchlorür	= 1479,70	100,00

1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428
3 » Chlorgas	= 7,3215
1 Vol. Kohlensuperchlorür	= 8,1632

Wird erhalten, wenn ein langsamer Strom von Chlorgas durch Chloräther entweder im Sonnenlichte oder in der Siedhitze (J. L.) geleitet wird, so lange noch Salzsäure entsteht. Nach dem Erkalten setzt sich das Kohlenstoffsuperchlorür in Krystallen ab. Man spült es mit Wasser ab, löst es in Alkohol auf, gieſst diese Lösung in Wasser, welches ganz wenig Kali enthält, wodurch es aus der Flüssigkeit gefällt wird, süſst den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn durch Pressen zwischen Löschpapier. Dieser Körper ist leicht zerreiblich, farblos, fast geschmacklos, von camphorartigem Geruch, von 2,000 spec. Gew., schmilzt bei 160°, siedet bei 180°, die Dämpfe verdichten sich zu durchsichtigen Nadeln; er ist sehr schwer verbrennlich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus er in groſsen, klaren, farblosen, geraden rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen, häufig dendritisch gruppirt, krystallisirt erhalten wird. Auch löst er sich in fetten und flüchtigen Oelen. Ueber glühende Metalle geleitet, wird er zersetzt; es bilden

sich Chlormetalle und Kohle scheidet sich ab. Ueber glühende Metalloxyde geleitet, entstehen Chlormetalle, Kohlensäure und reducirtes Metall. Von den wasserfreien alkalischen Erden werden die Dämpfe unter Feuererscheinung verschluckt und es bildet sich ein Gemenge von Chlormetall, kohlensaurer Erde und Kohle. Das Kohlenstoffsuperchlorür, wohl auch anderthalb Chlorkohlenstoff genannt, ist der Oxalsäure proportional zusammengesetzt.

Kohlenstoffchlorid. Formel: C_4Cl_8 (Faraday, Regnault).

Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff	= 303,41	. . .	14,62
8 » Chlor	= 1770,60	. . .	85,38
	2074,01		100,00

1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428
2 » Chlorgas	= 4,8810
	5,7238

Wird nach Faraday erhalten, wenn Kohlenstoffsuperchlorür in Dampfform durch eine mit Glasstücken angefüllte glühende Röhre geleitet und in einer kaltgehaltnen Vorlage condensirt wird. Durch mehrmalige Destillation wird es von Chlor und von Kohlenstoffsuperchlorür befreit. Nach Regnault bereitet man es am besten, wenn man die alkoholische Lösung von Kohlenstoffsuperchlorür in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat tropft, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während Chlorkalium niederfällt. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Kohlenstoffchlorid durch Wasser gefällt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, camphorartigem Geruch, hat ein spec. Gew. von 1,6192, kocht bei 122°, ist sehr schwer verbrennlich, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen. Im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, absorbirt es dieses und bildet wieder Kohlenstoffsuperchlorür.

Kohlenstoffchlorür, Kohlenstoffsubchlorid. Formel: C_2Cl_2 (Faraday, Regnault).

Zusammensetzung:

2 At. Kohlenstoff	= 151,70	. . .	25,51
2 » Chlor	= 442,65	. . .	74,49
	594,35		100,00

Wurde einmal zufällig von Julin bei der Destillation von Scheidewasser erhalten und von Faraday und Philipps untersucht. Regnault lehrte seine Darstellung. Wird nämlich das Superchlorür mehre Male durch eine hellrothglühende Röhre geleitet, so condensirt sich an den kälteren Stellen ein in Nadeln krystallisirter Körper, den man in Aether löst, diesen verdunstet und den Rückstand umsublimirt. Diese Verbindung ist flüchtig, leicht schmelzbar, farblos, schwer zu verbrennen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

V.

Chlorkohlenwasserstoff. Von den aufserordentlich zahlreichen, aus den Händen der Chemiker hervorgegangenen Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und Wasserstoff war die des kohlereichern Kohlenwasserstoffgases mit Chlor eine der zuerst bekannten

und wurde deshalb vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff genannt. Diese Verbindung, welche aus $C_4H_8Cl_4$ besteht, hat durch die verschiedenen über ihre Constitution herrschenden Ansichten die verschiedensten Benennungen erhalten, wie: Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, Chloräther, Chlorätherin, Elaylchlorür, chlorwasserstoffsaures Chloretheras, chlorwasserstoffsaures Chloraldehyden und Acetylchlorür — Chlorwasserstoff $= C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2$, welche letztere jetzt als der wahre Ausdruck ihrer Zusammensetzung angesehen wird. (S. Oel des ölbildenden Gases.) *S.*

Chlorkorkäther. Formel: $C_8H_{12}O_3 + C_4H_8Cl_2O$? Bei der Behandlung des Korkäthers mit Chlor in der Kälte erhielt Laurent eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung und Eigenschaften noch genauere Besimmung erfordern. Wäre die stattfindende Einwirkung des Chlors analog der von Malaguti bei anderen Aetherarten beobachteten, so wäre die wahrscheinlichste Formel des Chlorkorkäthers $= C_8H_{12}O_3 + C_4H_6OCl_4$. (S. *Ann. d. Pharm. Bd.* 28. *S.* 260) *S.*

Chlormenthen. Product der Einwirkung des Phosphorchlorids auf amerikanisches, festes Pfeffermünzöl. Seine wahrscheinliche Zusammensetzung ist nach Walter $= C_{20}H_{36} + Cl_2H_2$. S. Menthen, chlorwasserstoffsaures und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32. *S.* 292. *S.*

Chlormetalle nennt man die den Oxydationsstufen entsprechenden Verbindungen der Metalle mit Chlor. Wenn nur eine Verbindung des Metalls mit Chlor bekannt ist, so pflegt man die Namen beider zusammenzusetzen und zwar so, dass man das negative Element voranstellt, z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium. Existiren aber mehre Verbindungen der Metalle mit dem Chlor, so heifst die, welche dem Oxydul entspricht, Chlorür, diejenige aber, welche dem Oxyd analog zusammengesetzt ist, Chlorid. In der Regel existiren alle den Oxydationsstufen der Metalle entsprechenden Chlorverbindungen und man bezeichnet hier wie dort bisweilen den Gehalt des negativen Elements näher, indem man sesqui oder bi oder einfach, anderthalb, doppelt vorsetzt, z B. Einfach- oder Doppelt-Chlorquecksilber, Einfach- oder Anderthalb-Chloreisen. Die den Superoxyden der Metalle proportionalen Verbindungen sind meistens noch weit weniger beständig als diese und sie zersetzen sich so leicht, dass kaum ihre Existenz bei einigen nachgewiesen ist. Dagegen sind die den Säuren entsprechenden Verbindungen meist sehr beständig und sie werden Superchlorüre und Superchloride, auch Perchloride genannt.

Die meisten Metalle verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chlor, wenn sie in das trockne Gas gebracht werden, einige sogar mit heftiger Feuererscheinung. Am leichtesten werden übrigens meist die Chlorverbindungen erhalten durch Auflösen des Metalloxyds in Chlorwasserstoffsäure, wo sich Wasser und Chlormetall bildet. Früher hielt man jedes wasserhaltige oder in Wasser gelöste Chlormetall für eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Metalloxyd und es lässt sich dagegen natürlich kein directer Beweis beibringen, da die hierzu nöthigen Elemente vorhanden sind und es immer unmöglich seyn wird, ihre Gruppirung anschaulich zu machen. Dessen ungeachtet ist es sehr unwahrscheinlich, dass bei der Auflösung stets Wasser zersetzt, bei dem Abdampfen stets von neuem gebildet werde, weshalb denn auch

Digitized by Google

die meisten Chemiker diese Ansicht verlassen haben und die Chlormetalle, welche löslich sind, auch als solche in den Lösungen enthalten betrachten. Mit Ausnahme des Chlorsilbers, Chlorbleis, Quecksilberchlorürs und Kupferchlorürs sind alle in Wasser auflöslich. Einige andere, wie das Antimonsuperchlorid, Wismuthchlorür, die durch Wasser zersetzt werden, sind in Salzsäure, welche die Bildung von basischen Salzen verhindert, löslich. Die zu verschiedenen Gruppen Graham's gehörenden Chlormetalle verbinden sich oft mit einander zu Doppelchloriden, namentlich die Chloride der Kaliumgruppe mit denen der Magnesiagruppe, z. B. Ammoniumchlorür mit Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Zinnchlorid, auch Chlorkalium und Natrium mit den Chloriden von Gold und Platin.

Berzelius betrachtet diese Verbindungen gerade wie Doppelsalze, Bonsdorff betrachtet die alkalischen Chlorüre als Basen, die höheren Chloride der genannten Metalle als Säuren; hiernach sind die erwähnten Verbindungen Salze und er nennt sie daher chlorgold-, chlorplatinsaures Chlorkalium. Die Chloride und Oxyde derselben Metalle verbinden sich häufig, meist zu unlöslichen Körpern. Man nennt sie Oxychloride oder basische Chlorverbindungen; welches letztere seinen Ursprung in der frühern Ansicht hat, wo man sich die Salzsäure mit mehren Atomen Oxyd verbunden dachte.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die einzelnen Chlormetalle sehr verschieden von einander, theils sind sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und dabei sehr flüchtig, früher Metallöle genannt, z. B. das Superchlorid von Antimon, theils sind sie fest, aber doch leicht schmelzbar, wie das Superchlorür von Antimon, das Chlorzink; solche führten bei den früheren Chemikern den Namen von Metall-Butter, die schwer schmelzbaren wurden Hornmetalle genannt, z. B. Chlor-Silber und -Blei. Meist sind die Chlormetalle, wenn sie durch die Hitze nicht zersetzt werden, flüchtiger als die in ihnen enthaltenen Metalle, z. B. Chloreisen. Einige zersetzen sich leicht in der Hitze, Platinchlorid, Goldchlorid selbst bei Luftausschluss, andere nur bei Luftzutritt, da sie gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, wie Chlormangan, andere gar nicht, wie Chlorsilber, die Chlorverbindungen der Alkalimetalle. Diejenigen, welche für sich durch die Hitze nicht zersetzt werden, werden auch nicht durch Glühen mit Kohle zerlegt, tritt aber noch Wasserdampf hinzu, so bildet sich Kohlensäure, oder Kohlenoxyd, Salzsäure und Metall, dies ist der Fall bei Chlorblei und Chlorsilber; auch werden diese eben so wenig wie Chlorkalium durch Glühen weder mit verglaster Borsäure oder Phosphorsäure, noch durch Kieselsäure zerlegt, wenn alle Feuchtigkeit abgehalten wird. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Eigenschaft der genannten Materien, sich zwar mit Metalloxyd vereinigen zu können, aber weder mit Chlor, noch mit dem Metall. Wird wasserfreie Schwefelsäure über glühendes Chlorkalium geleitet, so oxydirt sich das Metall auf Kosten eines Theils der Säure und verbindet sich mit dem andern Theile, es entweicht aber zugleich ein Gasgemenge von gleichen Theilen Chlor und schwefliger Säure. Auch Salpetersäure entwickelt aus mehren Chlormetallen das Chlor. *V.*

Chlormesityl. Oelartiges Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton. S. Mesitylchlorid. *S.*

Chlormethyl s. Methylchlorür.

Chlormethylas. Formel: $C_2 H_2 Cl_2$? (Laurent). Zersetzungsproduct des durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd erhaltenen Chloryls (s. d.) mittelst Kali. Es sinkt, ohne sich zu lösen, in Wasser unter, ist löslich in Aether und Alkohol, wird durch Kali und Destillation nicht verändert. Wenn diese Verbindung wirklich die angegebene Zusammensetzung hat, was jedoch Zweifeln unterliegt, so liefse sie sich auch als Formylchlorür $= C_2 H_2 + Cl_2$ betrachten. (S. *Ann. d. Pharm. Bd.* 22 *S.* 297.) *S.*

Chlornaphtalas (Chlornaphtalase). In seiner Untersuchung über die Einwirkung des Chlors und Broms auf Naphtalin (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. 59. p. 196.) stellte Laurent aus dem Naphtalinchlorür ($C_{20} H_{16} Cl_2$) und Naphtalinchlorid ($C_{20} H_{16} Cl_4$) eine Anzahl von Verbindungen dar, die sich dadurch auszeichnen, dass in denselben der Wasserstoff des Naphtalins successiv ausgeschieden und ersetzt ist durch Aequivalente von Chlor. Zur Bezeichnung derselben ändert Laurent den Vokal *a* der Endsilbe der wasserstoffreichsten dieser Verbindungen, die er Chlornaphtalas nennt, in *e*, *i*, *o* in dem Maafse, als 2 At. Wasserstoff aus derselben geschieden und durch 2 At. Chlor ersetzt werden. Berzelius schlägt für diese und ähnliche abgeleitete Producte eine andere Benennungsmethode vor, indem er die Namen aus griechischen Zahlwörtern zusammensetzt. Das erste Zahlwort bezeichnet immer die Kohlenstoffatome, das zweite die Wasserstoffatome. Beide zusammen erhalten die Endung yl, um anzudeuten, dass sie ein zusammengesetztes Radikal vorstellen. Jene Körper können sich mit Salzsäure verbinden und bilden folgende Reihe:

Naphtalen (Laurent) $= C_{20} H_{16}$.

1) Chlornaphtalas . $= C_{20} H_{14} Cl_2$ = Ikodekatesserylchlorür $= C_{20} H_{14} + Cl_2$,
chlorwasserstoffsaures $= C_{20} H_{14} Cl_2 + Cl_2 H_2$;

2) Chlornaphtales . $= C_{20} H_{12} Cl_4$ = Dekahexylchlorür $= 2 (C_{10} H_6 + Cl_2)$,
chlorwasserstoffsaures $= C_{20} H_{12} Cl_4 + Cl_4 H_4$;

3) Chlornaphtalis . $= C_{20} H_{10} Cl_6$ = Dekapentylchlorid $= 2 (C_{10} H_5) + Cl_6$;

4) Chlornaphtalos . $= C_{20} H_8 Cl_8$ = Dekatetrylchlorid $= 2 (C_{10} H_4 + Cl_4)$,
chlorwasserstoffsaures $= C_{20} H_8 Cl_8 + Cl_4 H_4$.

Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser sonst nicht besonders merkwürdigen Verbindungen siehe die einzelnen Artikel und Naphtalin, Verhalten zu Chlor und Brom. *J. L.*

Chlornaphtalase, salzsaures. (Naphtalinchlorür, Berz.). Formel: $C_{20} H_{16} Cl_4 = C_{20} H_{14} Cl_2 + Cl_2 H_2$. — Erstes Product der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin. Es ist in reinem Zustande eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Aether und Alkohol. Durch Destillation für sich oder über Kalihydrat trennen sich davon die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure und man erhält das Chlornaphtalas, $C_{20} H_{14} Cl_2$, von ölartiger Beschaffenheit, farblos, flüchtig und destillirbar. *J. L.*

Chlornaphtalese, $C_{20} H_{12} Cl_4$. Zersetzungsproduct des salzsauren Chlornaphtalese durch höhere Temperatur oder durch Kali (Lau-

rent). — Krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, schmalen, rhombischen Prismen, ist geschmacklos, geruchlos, leicht in Aether und Alkohol löslich und daraus krystallisirbar, schmilzt und erstarrt bei 44°, destillirt ohne Zersetzung. Erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung. Verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor, in der Kälte, in Perchlornaphtalese.

Parachlornaphtalese. — Dieser Körper, welcher die nämliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie das Chlornaphtalese besitzt, krystallisirt in spitzen, kleinen Lamellen und erstarrt bei 18 — 20°. Durch Chlor verwandeln sich beide Körper in Chlornaphtalose. Ein dritter, ölartiger Körper, von derselben Zusammensetzung entsteht bei Destillation des salzsauren Chlornaphtalese.

Perchlornaphtalese. Das mit Chlor in der Kälte gesättigte Chlornaphtalese hinterlässt diesen Körper nach Behandlung mit Aether; in warmem Aether gelöst, krystallisirt es daraus in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten, schiefen rhombischen Prismen. Die Krystalle sind geruch- und geschmacklos, in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in Aether; sie schmelzen und erstarren bei 141° C. Durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme verwandelt sich dieser Körper in Chlornaphtalose; dasselbe Product erhält man durch Einwirkung von Kalihydrat. *J. L.*

Chlornaphtalese, salzsaures. — Formel: $C_{20} H_{16} Cl_8 = C_{20} H_{12} Cl_4 + Cl_4 H_4$ (Laurent). — Bildet sich bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur, neben salzsaurem Chlornaphtalase, und bleibt nach Behandlung mit kaltem Aether rein zurück. Es stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, nicht in Wasser, wenig in heifsem Alkohol, in 30 Thln. siedendem Aether löslich und daraus in farblosen, rhomboidalen Tafeln krystallisirbar; schmilzt bei 160°, wird durch den Einfluss einer höhern Temperatur in Chlornaphtalese und Salzsäure zersetzt; eine ähnliche Zersetzung erfolgt bei Destillation mit Kalihydrat oder beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wobei sich Parachlornaphtalese bildet. Beim Kochen mit Salpetersäure erhält man damit Phtalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Product, das sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage begiebt. Durch Rectification des Destillats für sich geht dieser Körper zuerst über; durch Waschen mit etwas Kalilauge und neue Destillation erhält man ihn rein, farblos, durchsichtig, von 1,685 specif. Gew. Er siedet über 100°, besitzt einen sehr starken, die Augen reizenden Geruch, dem Chlorcyan ähnlich; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; er ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird durch Säuren und wässrige Alkalien nicht verändert. Mit metallischem Quecksilber erwärmt wird er zersetzt; es entsteht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxydgas. Diese merkwürdige Verbindung ist von Marignac entdeckt worden; sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel $C Cl_2 N_2 O_4$ zusammengesetzt. *J. L.*

Chlornaphtalid. — Die von Laurent unter dem Namen Chlornaphtalase und Chlornaphtalese beschriebenen Producte der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin nennt Mitscherlich Naphtalidchlorür und Naphtalidchlorid. *S.*

Chlornaphtalinsäure. — Product der Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphtalise u. s. w. — Formel: $C_{20} H_{10} Cl_2 O_6$ oder $C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + H_2 O$. In den Salzen ist das Wasseratom ersetzt durch 1 At. Metalloxyd (MO).

Wenn die butterartige, in warmem Wasser schmelzbare Masse, die man durch anhaltendes Hinüberleiten von Chlorgas über Naphtalin erhält, mit siedender Salpetersäure eine Zeit lang behandelt wird, so erhält man eine saure Auflösung, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält und ein zweites, in der Wärme ölartiges Product, was bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Der Hauptbestandtheil desselben ist Chlornaphtalinsäure, die man daraus erhält, wenn es bis zur Sättigung in siedender, schwacher Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und erkalten gelassen wird. Man erhält auf diese Weise Chlornaphtalinsäurehydrat, das man durch wiederholte Verbindung mit Kali, Auflösung des Kalisalzes in siedendem schwachen Alkohol und Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten krystallisirt erhält.

Das Chlornaphtalinsäurehydrat ist gelb, durchscheinend, geruchlos und unveränderlich an der Luft; es ist in Wasser nicht merklich löslich, schwierig in Aether und heifsem Alkohol. Aus letzterm krystallisirt die Säure in höchst feinen, fadenförmigen Verzweigungen, ähnlich gewissen Schimmel-Vegetationen, oder in unregelmäfsigen, kurzen glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten in rechtwinklichen Blättern; destillirt und sublimirt ohne Veränderung, löst sich in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser daraus wieder gefällt.

Die chlornaphtalinsauren Salze sind von ausgezeichneter Schönheit, gelb oder carminroth, meistens sehr wenig löslich in Wasser. Das Kalisalz ist $C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + KO + H_2 O$; das Barytsalz $C_{20} H_8 Cl_2 O_5$, BaO. (Laurent).

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalise mit Salpetersäure erhielt Laurent noch zwei andere Producte. Das eine, Oxychlornaphtalose, $C_{20} H_8 Cl_4 O_2$, H_2O, ist gelb, glänzend, schmilzt bei 98° und bildet bei der Sublimation schiefwinklige Blätter; es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit braunrorther Farbe; Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Auflösung. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in Chlornaphtalinsäure über. — Der andere hierbei entstehende Körper, Oxychlornaphtalénose $C_{18} H_8 Cl_6 O$, stellt weifse, glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind und bei 160° schmelzen. *J. L.*

Chlornaphtalise. Formel: $C_{20} H_{10} Cl_6$ (Laurent). — Entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalase und Nitronaphtalese, so wie bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor.

Das Chlornaphtalise ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich; krystallisirt in federförmig vereinigten kleinen Nadeln oder in unregelmäfsigen sechsseitigen Prismen; die Krystalle sind weich, knetbar wie Wachs; sie schmelzen bei 75° und erstarren beim Erkalten krystallinisch. Es destillirt ohne Veränderung und ist in Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich; Chlor geht damit eine Verbindung ein. *J. L.*

Chlornaphtalose. Formel: $C_{20} H_8 Cl_8$ (Laurent). — Entsteht aus den vorherbeschriebenen Chlorverbindungen, so wie aus dem

Digitized by Google

Nitronaphtalase und Nitronaphtalese durch Einwirkung des Chlors in der Wärme; es ist das letzte Product dieser Einwirkung.

Das Chlornaphtalose ist farb- und geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, krystallisirt in langen Nadeln von rhombischer Basis, welche bei 126° schmelzen und sich bei der Destillation unzersetzt verflüchtigen. Ein diesem Körper gleich zusammengesetztes Product entsteht, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphtalese erhaltene ölartige Körper von dem festen, krystallisirbaren getrennt, der Einwirkung des Chlors und einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat unterworfen wird; es ist fest, weifs, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ist wenig löslich in Alkohol und Aether, und unterscheidet sich wesentlich von dem vorhergehenden durch seinen bei 160° liegenden Schmelzpunkt.

Brom bildet die folgende Gruppe von Verbindungen:

Bromnaphtalase . . . . $C_{20} H_{14} Br_2$
Bromnaphtalose . . . . $C_{20} H_{12} Br_4$.

Durch die Einwirkung von Brom auf Chlornaphtalese entstehen:
salzsaures Chlor-Bromnaphtalose $C_{20} H_8 Cl_4 Br_4 + H_4 Cl_4$
Chlor-Bromnaphtalose . . . . . $C_{20} H_8 Cl_4 Br_4$. *J. L.*

Chlorocinnose (*Chlorocinnose*). Formel: $C_{18} H_8 Cl_8 O_2$. Dumas und Peligot erhielten diesen Körper bei der Behandlung des chinesischen Zimmetöls mit Chlor, wobei unter Erhitzung reichlich Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird, während das Oel erst braun, dann farblos wird und sich verdickt. In einem Strom von Chlor destillirt, liefert das mit Chlor behandelte Oel zuerst ein sehr flüssiges Product, das mit Kalilösung sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. (S. Cinnamylchlorür.) Beim Voranschreiten der Destillation wird das Product derselben bald gelb, braun und liefert, in erhöhter Temperatur der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, zuletzt einen schwarzen kohligen Rückstand und einen flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, krystallinischen Körper, welcher den Namen Chlorocinnose erhielt. Derselbe schmilzt bei gelinder Wärme, sublimirt ohne Rückstand, wird von concentrirter Schwefelsäure und durch Sublimation in Ammoniakgas nicht verändert. Seiner Zusammensetzung nach ist er Zimmetöl, in welchem die Hälfte der Wasserstoffatome ersetzt ist durch Chlor. *S.*

Chlorönanthäther. Formel: $C_{18}H_{28}Cl_8O_3$ oder $C_{14}H_{22}O_2Cl_4 + C_4H_6OCl_4$. Entdeckt von Malaguti. Oenanthäther, mit Chlor behandelt, erhitzt sich und wird unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure gelb. Nach vollendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit erwärmt, bis sie farblos ist, und dann mit alkalihaltigem und reinem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Der Chlorönanthäther ist syrupartig, von angenehmem Geruch, bitterm Geschmack, in 16 Thln. Alkohol löslich. Er zersetzt sich beim stärkern Erhitzen. Sein spec. Gewicht ist 1,2912 bei 16,5°. Durch eine wässrige Kalilösung wird er zersetzt, indem Chlorkalium, essigsaures Kali und ein saures Oel entstehen, welches Malaguti Chlorönanthsäure (s. d.) nannte. Wie bei dem Brenzschleimäther erstreckt sich hier die Einwirkung des Chlors auf Säure und Base des Oenanthäthers. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd.* 32. *S.* 35. — 75. *S.*

Chlorönanthsäure. Formel: $C_{14}H_{24}Cl_4O_3$. Malaguti erhielt bei der Zersetzung des Chlorönanthäthers durch Kali ein saures, farbloses, geruchloses Oel, das sich mit Alkalien und Metalloxyden zu Salzen verbindet. Er nannte es Chlorönanthsäure, obgleich es ihm nicht gelang, eins der Salze zu analysiren, da sie sich beim Auswaschen zersetzen. Substituirt man in dem Hydrat der Oenanthsäure ($=C_{14}H_{28}O_3$) 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor, so hat man genau die Zusammensetzung der ölartigen Säure. Vergleiche Chlorönanthäther. *S.*

Chloroform s. Formylchlorid.

Chloromelan syn. mit Cronstedtit.

Chlorometrie s. Chlorimetrie.

Chloropal hat man ein derbes, im Bruch muscheliges, grünes Fossil aus Ungarn genannt, im Wesentlichen ein Hydrosilicat von Eisenoxyd. *R.*

Chlorophacit ist ein dunkelgrünes Eisenoxydulsilicat von den Faröern, nach Berzelius ein Zweidrittel-Silicat. *R.*

Chlorophenyl. Entdeckt von Laurent. Formel: $C_8H_8Cl_4 + H_2O$. Entsteht, wenn Chlorophenissäure mit concentrirter Salpetersäure destillirt wird. Es findet eine lebhafte Zersetzung statt und nach mehrmaliger Cohobation der Säure bleibt das Chlorophenyl als krystallinischer Körper zurück, von dem sich auch beim Erkalten der Säure noch etwas absetzt. Mit Wasser gut ausgewaschen krystallisirt es aus Alkohol in unregelmäfsigen Schuppen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht schmelzbar und sublimirt in glänzenden, leichten Schuppen von gelber Farbe, welche letztere von theilweiser Zersetzung herrührt. *S.*

Chlorophyll. Der aus den griechischen Wörtern χλωρὸς (grün(φύλλον (Blatt) gebildete Name für den grünen färbenden Stoff der Blätter. (S. Blattgrün.) *R.*

Chlororceïn. Zersetzungsproduct des Orceins durch Chlor, bei Gegenwart von Wasser. Unlöslich in Wasser, löslich in Alhohol und Aether, auch in wässrigem Ammoniak mit gelbbrauner Farbe; aus letzterer Auflösung wird es durch Säuren, jedoch nicht unverändert gefällt; die nämliche Auflösung giebt mit Metalloxydsalzen Niederschläge. Kane fand bei der Analyse 40,35 — 39, 82 Kohlenstoff, 4,38 — 4,31 Wasserstoff und 27,0 — 26,0 Chlor, worauf er die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_8Cl_4$ berechnet. (S. d. Art. Orcein und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXXIX. S. 72.) *Wl.*

Chlorosamid s. Chlorsalicylamid.

Chloroxaläther. Product der Einwirkung des Chlors auf Oxaläther. Formel: $C_6Cl_{10}O_4$ (Malaguti).

Zur Darstellung des Chloroxaläthers leitet man trocknes Chlorgas durch in einer tubulirten Retorte befindlichen Oxaläther, indem man die Retorte zugleich in kochendes Wasser und in directes Sonnenlicht setzt. Bei Anwendung von ungefähr 250 Grm. Oxaläther wird die Masse, unter fortwährender Entwickelung von Salzsäure, nach 25 — 30 Stunden syrupartig, nach 90 Stunden bilden sich rasch Krystalle, so dass der flüssige Antheil abgegossen und für sich von Neuem mit Chlor behandelt werden muss. Die krystallinische Masse wird wiederholt zwischen

feinem Papier gepresst und mit essigsaurem Methyloxyd ausgewaschen, bis sie nicht mehr sauer schmeckt. Von den, durch das Pressen in Papier beigemengten organischen Fasern befreit man den so erhaltenen Chloroxaläther leicht auf folgende Weise. Man vertheilt 0,3 — 0,4 Grm. der Substanz auf den Boden einer 5 — 6 Centimeter im Durchmesser haltenden Platinschale kreisförmig in der Art, dass der innere mittlere Theil der Schale nicht davon bedeckt ist, und erhitzt alsdann die Schale auf einer metallischen Unterlage. Die rasch schmelzende Masse fliefst auf den Boden der Schale, während die fremden Materien an den Wänden hängen bleiben. Man hat nun eine krystallisirte, farb-, geruch- und geschmacklose Scheibe von Chloroxaläther, den man durch 48stündige Berührung mit Wasser, Waschen auf einem Filter und Trocknen im leeren Raume ganz rein erhält.

Der Chloroxaläther krystallisirt in viereckigen, vollkommen neutralen, anfangs durchsichtigen, längere Zeit nach der Darstellung aber weifsen, undurchsichtigen Blättchen. Er schmilzt bei 144°, ist unlöslich in Wasser, wird an feuchter Luft sauer, rauchend und zuletzt flüssig. Von Alkohol, Holzgeist, Kartoffelfuselöl, Terpentinöl wird er augenblicklich, von Aether, Essigäther u. s. w. langsamer, von essigsaurem Methyloxyd am langsamsten zersetzt.

Mit gasförmigem Ammoniak zersetzt sich der Chloroxaläther in Salmiak und in Chloroxamethan (s. d. Art.). Wenn man flüssiges Ammoniak auf gepulverten Chloroxaläther gieſst, so tritt eine äufserst heftige Reaction ein; wirft man aber den Aether in kleinen Portionen in das flüssige Ammoniak, so hört man jedesmal ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser, indem Oxamid als weifser, amorpher Niederschlag zu Boden fällt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak, Spuren von Kleesäure und ein anderes chlorhaltiges Ammoniaksalz, wahrscheinlich dasselbe, welches bei Einwirkung des Kalis auf Chloroxamethan entsteht.

Mit Alkohol zusammengebracht erhitzt sich der Chloroxaläther, indem er nach und nach verschwindet; gleichzeitig bemerkt man ein sehr schwaches, von der Entwickelung von etwas Kohlenoxydgas, dem bisweilen Spuren von Kohlensäure, meistens aber Chlorwasserstoffäther beigemengt ist, herrührendes Aufbrausen. Beim Verdünnen der gelblichen Flüssigkeit mit Wasser schlägt sich wasserfreie Aetherchloroxalsäure als ein schwach gefärbtes Oel nieder; die überstehende Flüssigkeit enthält Oxalsäure, Salzsäure und zwei nicht weiter untersuchte chlorhaltige Säuren; die eine davon hält Malaguti für wasserhaltige Aetherchloroxalsäure.

Die Einwirkung von Alkalien auf den Chloroxaläther ist nicht näher untersucht; Malaguti fand indessen, dass 1 At. des durch kochende Kalilauge zersetzten Chloroxaläthers, 1 At. Oxalsäure auf 6 At. Chlor liefert. Wenn man nun annimmt, dass das entzogene Chlor durch seine Aequivalente an Sauerstoff ersetzt wurde, so müsste ein neuer, nach der Formel $C_4Cl_4O_4$ zusammengesetzter Körper entstanden seyn, der dieselbe Zusammensetzung wie die Aepfelsäure besäfse, worin aber der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wäre.

Der Chloroxaläther entsteht aus dem Oxaläther, indem aller Wasserstoff des letztern gegen eine äquivalente Menge von Chlor ausgetauscht wird; $C_6H_{10}O_4 + Cl_{20} = C_6Cl_{10}O_4 + Cl_{10}H_{10}$ (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. p.. 66*). *Wl.*

Chloroxamethan. — Product der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Chloroxaläther. Formel: $C_8H_4Cl_{10}N_2O_6 = C_6Cl_{10}O_4$, $C_2O_2N_2H_4$ (Malaguti). Leitet man trocknes Ammoniak über gepulverten Chloroxaläther (s. d. Art.), so erhält man unter Temperaturerhöhung eine gelbliche krystallinische Masse, die in kochendem Wasser aufgelöst beim Erkalten prismatische Nadeln von Chloroxamethan absetzt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine gelbe, nach und nach in harten, kugelförmigen Massen sich absetzende Materie, die wahrscheinlich nur ein secundäres Zersetzungsproduct ist.

Das Chloroxamethan ist nach dem Umkrystallisiren weifs, wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem, in Alkohol und in Aether. Die Auflösung wird weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch Kalksalze gefällt. Es schmeckt zuerst süfs, später bitter, schmilzt bei 134° C., indem es vorher theilweise sublimirt; der Siedpunkt liegt über 206° C. Beim Kochen mit Kali entweicht Ammoniak und die Flüssigkeit enthält alsdann kleesaures Kali, Chlorkalium und ein anderes, chlorhaltiges Kalisalz, das aber durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird. Mit flüssigem Ammoniak in Berührung verschwindet das Chloroxamethan und man erhält beim Verdampfen im leeren Raume eine prismatische Krystallisation von ätherchloroxalsaurem Ammoniak, $C_8Cl_{10}O_7$, N_2H_8O (Malaguti). Diese Umwandlung geht vor sich, indem das Chloroxamethan die Elemente von 1 At. Wasser aufnimmt.

Das Chloroxamethan, $C_6Cl_{10}O_4$, $C_2O_2N_2H_4$, ist mit dem Oxamethan, $C_6H_{10}O_4$, $C_2O_2N_2H_4$, isomorph (Provostaye). (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 37. *p.* 66.) *Wl.*

Chloroxalsäure, *acide chloroxalique*, nannte Dumas eine von ihm bei Behandlung von concentrirter Essigsäure mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht erhaltene zerfliefsliche Verbindung, deren Nichtexistenz sich aus seiner spätern Untersuchung über die Chloracetylsäure (s. d. Art.) ergab (*Poggend. Ann. Bd. XX. p.* 166). *Wl.*

Chloroxycarbonäther s. Chlorkohlenoxydäther.

Chloroxyd s. chlorige Säure.

Chloroxydul, *Protoxyde de Chlor, Euchlorine*, von H. Davy 1811 dargestellt; enthält nach demselben und Gay-Lussac's Untersuchung 2 At. Chlor auf 1 At. Sauerstoff; nach Soubeiran soll es nur ein Gemenge von chloriger Säure und Chlorgas seyn.

Man erhält es, wenn chlorsaures Kali mit seinem doppelten Volumen von Salzsäure, die vorher mit gleichviel Wasser verdünnt wurde, übergossen und das Gemenge vorsichtig bis zu 25° erwärmt wird. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen und durch Umschütteln damit von beigemengtem Chlor befreit. Es muss dies aber mit der äufsersten Vorsicht geschehen, da das Gas sich schon zwischen 34° und 40° mit Explosion und Feuererscheinung zersetzt, ja selbst die Wärme der Hand kann schon Veranlassung zur Explosion des Gases und zur gefährlichen Zertrümmerung der Gefäfse werden. Das Gas hat eine lebhaft gelbe, etwas intensivere Farbe als Chlor, riecht nach Chlor und gebranntem Zucker. Lackmuspapier wird dadurch anfangs geröthet, dann gebleicht. Mit seinem doppelten Volumen Wasserstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet verbrennt es vollständig zu Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Mit Phosphor zusammengebracht explodirt es und bildet Phosphorsäure und Chlorphosphor. Mit

Digitized by Google

anderen Körpern zerlegt es sich erst bei der Temperatur, wo es sich auch ungemengt zersetzt. Wasser löst davon sein 8 — 10faches Volumen auf, wird gelb und scharf, fast säuerlich von Geschmack. Wird nach Soubeiran das Gas mit wenig Wasser in Berührung gelassen, so wird nur ein Theil desselben absorbirt, der Rest des Gases ist reines Chlor. Wird das Gas aber mit in Wasser zertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, so nimmt dies Chlor auf, verwandelt sich in Chlorid (Sublimat) und das übrig bleibende Gas enthält auf 1 Vol. Chlor 2 Vol. Sauerstoff. Deshalb glaubt Soubeiran es für ein Gemenge dieser Verbindung mit Chlor halten zu müssen. Bei der leichten Zersetzbarkeit der niedrigen Oxydationsstufen des Chlors aber können diese Versuche nicht als vollkommen gültige Beweise angesehen werden, da sowohl das Quecksilberchlorür wie auch das Wasser leicht möglicherweise eine Zersetzung veranlassen können, wie wir dies bei einigen anderen ähnlichen Körpern mit Bestimmtheit wissen. *V.*

Chlorphenessäure. — Formel: $C_{12}H_6Cl_4O + H_2O$. (Laurent). — Zersetzungsproduct der Karbolsäure (s. d. Art.) durch Chlor.

Die Chlorphenessäure, deren Gewinnung in dem Art. Chlorphenissäure angeführt ist, besitzt eine ölartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch; sie ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; durch die Einwirkung von Chlor geht sie in die folgende Säure über. — Ueber Entstehung und Constitution dieser beiden Säuren sehe man den Art. Karbolsäure, Zersetzung durch Chlor. *J. L.*

Chlorphenissäure. — Formel: $C_{12}H_4Cl_6O + H_2O$. (Laurent). — Zersetzungsproduct der Karbolsäure durch Chlor.

Laurent behandelt das durch Destillation des Steinkohlentheers der Leuchtgasfabriken erhaltene gelbliche Oel anhaltend (3 Tage) mit Chlor, entfernt Naphtalin und salzsaures Chlornaphtales, die sich ausscheiden, und unterwirft das rückständige Oel der Destillation. Es findet anfangs eine starke Entwickelung von Chlor statt, worauf das Oel von Salzsäuredämpfen begleitet übergeht. Dasselbe wird so lange mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, als dadurch noch saure Dämpfe entwickelt werden, worauf die Säure abgeschieden und das Oel mit Wasser gewaschen wird. Mit hinreichendem Ammoniak behandelt gesteht dasselbe zu einer halbfesten Masse, die ein Gemenge von chlorphenis- und chlorphenessaurem Ammoniak ist. Ihr wird, mit dem Fünffachen Wassers verdünnte Salpetersäure bis zur schwachen Trübung der entstehenden Auflösung zugesetzt und ein sich ausscheidender, braunröthlicher Niederschlag durch das Filter entfernt. Ein dem Filtrat zugesetzter Ueberschuss von Salpetersäure scheidet jetzt einen weifsen, flockigen, mikroskopische Nadeln bildenden Niederschlag aus, der gewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen ein Gemenge von Chlorphenissäure und Chlorphenessäure liefert. Um sie zu trennen, kocht man sie mit überschüssigem kohlensauren Natron, welches die feste Chlorphenissäure auflöst und die Chlorphenessäure in ölartigem Zustande zurücklässt. — Am einfachsten und in gröfster Menge erhält man diese Säure, wenn das flüchtige Oel des Steinkohlentheers, was bei 170 — 190° siedet, mit Chlor theilweise gesättigt, sodann der Destillation unterworfen und das Destillat, von dem man das im Anfange und das zuletzt übergehende getrennt hat, einer neuen Behandlung mit Chlor so lange unter-

wirft, bis es zu einer weichen, krystallinischen Masse geworden ist. Man behandelt diese Masse mit wässrigem Ammoniak, bringt die Mischung zum Sieden und lässt die Flüssigkeit nach dem Filtriren erkalten, wo das Ammoniaksalz der Chlorphenissäure krystallisirt, aus dessen Auflösung die Chlorphenissäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird.

Die Chlorphenissäure besteht aus kleinen nadelförmigen Krystallen, welche bei 44° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen, weifsen, langen Nadeln sublimiren. Diese Säure besitzt einen widrigen, sehr haftenden Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie löst sich in Schwefel- und Salzsäure und giebt, mit Salpetersäure behandelt, ein krystallinisches Product. Durch die Einwirkung des Broms auf Karbolsäure entsteht Bromphenissäure, $C_{12}H_4Br_6O + H_2O$. (Laurent).

Nach den Untersuchungen von Laurent ist die Chlorphenissäure identisch in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit Erdmann's Chlorindoptensäure, was durch spätere Analysen dieser Säure aus Indigo, von Erdmann bestätigt wurde. *J. L.*

Chlorphenussäure nennt Laurent die von Erdmann entdeckte gechlorte Chlorindoptensäure.

Chlorräucherung. Man versteht hierunter: 1. Die Verbreitung von Chlorgas im Räumen zur Vernichtung übler Dünste, und 2., die geeignete Entwickelung und Anwendung von Chlor zum Einathmen bei Erstickungsfällen. Der erstere Fall bietet bei Räumen, in welchen keine Menschen sich befinden, keine besondere Schwierigkeit. Man bedient sich entweder einer Mischung von Kochsalz und Braunstein, die in einem Teller mit Schwefelsäure übergossen wird (die *Pharm. française* giebt folgende Verhältnisse: 3 Kochsalz, 1 Braunstein, 2 concentrirte Schwefelsäure, 2 Wasser) oder Chlorkalk, der mit Wasser zu Brei angerührt ist, wird mit Salzsäure übergossen. Auf beide Arten erfolgt die Chlorentwicklung rasch und lebhaft. Eine mehr allmälige und gleichförmige Entwickelung erhält man, wenn gleiche Theile Chlorkalk und doppeltschwefelsaures Kali mit etwas Wasser angerührt werden. Ein bis zwei Kaffeelöffel voll von jedem reicht für ein Zimmer aus.

Soll Chlor in Räumen angewendet werden, worin Menschen sich aufhalten, z. B. in Krankenstuben, so muss seine Verbreitung mit grofser Vorsicht und Mäfsigung geschehen, weil sonst die nachtheiligen Folgen seiner Gegenwart den gewünschten Nutzen leicht überwiegen können. Zu diesem Ende bedient man sich entweder der letztgenannten Methode, oder man stellt eine Schale mit Chlorwasser, oder mit einer Auflösung von Chlorkalk, der man etwas verdünnte Salzsäure oder Essig hinzugefügt hatte, an einen dunkeln Ort des Zimmers, was man von Zeit zu Zeit wiederholt.

Mialhe empfiehlt für gleichförmige, schwache Chlorentwickelung folgende Vorrichtung: auf eine mit Chlorkalk gefüllte Flasche wird ein oben offnes, unten in eine Spitze ausgezogenes Gefäfs gesetzt (etwa ein Scheidetrichter), das mit Salzsäure gefüllt ist und diese tropfenweise auf den Chlorkalk fallen lässt. Damit das Chlor entweichen kann, steckt man zwischen den Hals der Flasche und das hineinreichende Gefäfs einen Glasstab. Sehr einfach und zweckmäfsig lassen sich solche Chlorräucherungen in Krankenstuben ausführen, wenn man Tücher in Chlorkalk-

lösung getaucht aufhängt und sie, sobald sie getrocknet sind, wieder mit der Lösung befeuchtet.

Kloaken, welche von Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffammoniak erfüllt sind, werden zugänglich gemacht, indem man ein bis mehre Pfunde Chlorkalk, der in einem Kübel mit Wasser angerührt ist, gleichzeitig mit gleichviel, durch 2 bis 3 Theile Wasser verdünnter Salzsäure in die Grube schüttet. Die lästige Atmosphäre, welche faulende Körper, wie Leichen von Ertrunkenen, die lange im Wasser gelegen haben etc., verbreiten, lässt sich mehr oder minder entfernen, indem man ein in Chlorkalklösung getauchtes Betttuch über den Gegenstand breitet und dies öfter erneuert, oder von Zeit zu Zeit etwas von der Auflösung auf das Tuch giefst. (Vergl. Desinficirung.)

Das Einbringen von Chlorgas in die Brusthöhle kann natürlich nur bei solchen Erstickungsfällen zweckmäfsig seyn, welche durch Einathmen von Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak herrühren, wie es bei den in Kloaken Verunglückten immer der Fall ist. Findet bei diesen noch ein schwaches Athmungsvermögen statt, so bringt man ein in Chlorkalklösung getauchtes und mit etwas Essig besprengtes Tuch unter die Nase des Erstickten. Oder ein Stückchen Chlorkalk wird in ein mit Essig getränktes leinenes Tuch gewickelt und auf gleiche Weise angewendet.

Hat das Athmen bereits aufgehört, so bedient man sich des folgenden Apparates. In die Flasche Fig. 9. oder 10. bringt man etwas Chlorkalklösung mit Salzsäure vermischt. Indem man ein wenig Luft durch die auf den Boden der Flasche reichende Röhre *a* einbläst, erhält man in der Flasche eine schwache Chloratmosphäre. Zwischen die Lippen des Erstickten bringt man jetzt die rechtwinklichgebogene Röhre *b*, deren Spitze abgeglättet seyn muss. Durch Einblasen bei *a* kann man nun das Chlor mit einiger Gewalt in die Brusthöhle des Verunglückten bringen. Sobald das Athmungsvermögen hergestellt ist, muss die Anwendung des Chlors anderen Belebungsmitteln weichen. Derselbe Apparat kann mit flüssigem Ammoniak bei Erstickungen durch Kohlensäure benutzt werden. *S.*

Fig. 9.

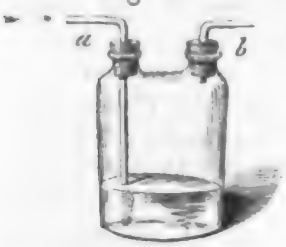


Fig. 10.

Chlorsalicylamid. Chlorosamid (Piria), Chlorspiroylamid (Löwig). Entdeckt von Piria. Formel $C_{42}H_{30}N_4Cl_6O_6$.

Man erhält diesen Körper, indem man über trockne Chlorsalicylsäure so lange trocknes Ammoniakgas leitet, als es davon noch absorbirt wird. Die Chlorsalicylsäure färbt sich anfangs gelb und verwandelt sich zuletzt in eine gelbe harzartige Masse, welche man von Zeit zu Zeit zerreiben muss, um die Absorption des Ammoniaks vollständig zu machen. — Die gelbe Masse wird in wasserfreiem Alkohol oder Aether heifs gelöst und krystallisirt. Das Chlorsalicylamid bildet kleine, gelbe, regenbogenfarbig schimmernde Schuppen ohne Geschmack. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, wird aber unter Bildung von Ammoniak zersetzt, wenn der Alkohol Wasser enthält und heifs angewandt wird. Wasser allein löst es nur sehr wenig und färbt sich schwach gelb. Sowohl Säuren

als Alkalien zerlegen das Chlorsalicylamid in Ammoniak und Chlorsalicylsäure.

Bei der Bildung des Chlorsalicylamids treten 3 Aeq. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in Wechselwirkung. Der Wasserstoff des letztern verbindet sich mit der Hälfte des Sauerstoffs der Chlorsalicylsäure zu Wasser und scheidet sich aus. Piria überzeugte sich durch directe Versuche, dass hierbei kein drittes Product gebildet wird.

3 Aeq. Chlorsalicylsäure	$=$	$C_{42}H_{30}Cl_6O_{12}$
$+$ 2 » Ammoniak		$H_{12}\quad N_4$
		$C_{42}H_{42}Cl_6O_{12}N_4$
$-$ 6 » Wasser		$H_{12}\quad O_6$
		$C_{42}H_{30}Cl_6O_6N_4$ E.

Chlorsalicyl, doppelt. Doppelt-Chlorspiroyl (Löwig). Entdeckt von Löwig. Formel nach Löwig $C_{13}H_8O_4Cl_4$ (wahrscheinlich jedoch C_{14}).

Behandelt man Chlorsalicylsäure nochmals bei erhöhter Temperatur mit Chlorgas, oder lässt man dieselbe mehre Tage unter öfterm Umschütteln mit starkem Chlorwasser in Berührung, so verwandelt sie sich fast vollständig in eine rothe ölige Masse, welche ein Gemenge von Doppelt-Chlorsalicyl mit Chlorsalicylsäure ist. Um sie zu reinigen, nimmt man vorerst das überschüssige Chlor mit etwas Ammoniak hinweg, schüttelt das Ganze mit Aether, welcher das Gemische auflöst und lässt nun durch langsames Verdunsten die Chlorsalicylsäure so viel als möglich herauskrystallisiren. Der nicht krystallisirte Rückstand ist das Doppelt-Chlorsalicyl. Es ist von der Consistenz eines fetten Oeles, bei $+$ 25° ist es ganz flüssig, besitzt eine rothe Farbe und einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Es löst sich schwierig in Wasser, aber leicht in Aether und in Weingeist. Mit den Basen scheint es sich zu verbinden, denn es löst sich mit rother Farbe in Kalilauge und mit weinrother Farbe in Barytwasser.

Auf dem obigen von Löwig angegebenen Wege konnte dieser Körper unmöglich von Chlorsalicylsäure gänzlich frei erhalten werden. Es ist demnach noch zweifelhaft, ob die von ihm gefundene Zusammensetzung die richtige ist. Sollte sich dieselbe durch spätere Untersuchungen bestätigen, so würde das Doppelt-Chlorsalicyl aus salicyliger Säure abzuleiten seyn, indem bei seiner Bildung die doppelte Menge Wasserstoff durch Chlor hinweggenommen und durch ihr Aequivalent Chlor ersetzt würde.

$$C_{14}H_{12}O_4 + Cl_8 - 2Cl_2H_2 = C_{14}H_8O_4Cl_4. \qquad E.$$

Chlorsalicylsäure. Syn. Chlorsalicyl (Piria), Chlorspiroyl (Löwig), Chlorspiroylsäure (Löwig). Von Löwig und Piria entdeckt. Ersterer erhielt sie aus der spiroyligen Säure, letzterer aus der salicyligen Säure. Formel $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$.

Zur Darstellung dieser Säure leitet man über salicylige Säure langsam so lange einen Strom von Chlorgas, als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt. Die salicylige Säure färbt sich unter Selbsterhitzung schwach gelb und erstarrt zuletzt bei dem Erkalten zu einer gelblich weifsen, krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein.

Die Chlorsalicylsäure erscheint in farblosen, rechtwinklichen, perl-

Digitized by Google

mutterglänzenden Tafeln von eigenthümlichem, unangenehmem, moderigem Geruch und pfefferähnlichem Geschmack. Erwärmt schmilzt sie zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit und sublimirt leicht in langen, weifsen Nadeln. Ihr Dampf brennt mit rufsender, am Rande grün gefärbter Flamme. In Wasser ist sie unauflöslich, verflüchtigt sich aber beim Kochen mit den Wasserdämpfen (Löwig). In Aether und Alkohol löst sie sich leicht und wird aus der Lösung des letztern durch Wasser wieder ausgefällt. In Kalilauge löst sie sich mit gelber Farbe und wird nicht zersetzt, selbst wenn man sie mit starker Kalilauge kocht. Salpetersäure scheidet sie dabei unverändert ab und in der zurückgebliebenen Flüssigkeit giebt salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag von Chlorsilber. Schwefelsäure löst die Säure in der Kälte und lässt sie durch Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen. Kalium zersetzt sie unter heftiger Feuerentwickelung theilweise, indem sich Chlorkalium und chlorsalicyligsaures Kali bilden (Löwig). Mit den Metalloxyden verbindet sie sich direct zu chlorsalicyligsauren Salzen und unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von den Kalcid-Verbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radicale. Mit Ammoniak scheint sie sich nicht direct zu verbinden, sondern zersetzt sich damit. Siehe Chlorsalicylamid.

Bei ihrer Bildung treten zu den Bestandtheilen der wasserhaltigen salicyligen Säure 4 At. Chlor und es scheiden sich davon wieder 2 At. Chlor und 2 At. Wasserstoff in Form von Chlorwasserstoff aus:

$$C_{14}H_{12}O_4 + Cl_4 - Cl_2H_2 = C_{14}H_{10}O_4Cl_2. \qquad E.$$

Chlorsalicylsaure Salze. Die Chlorsalicylsäure verbindet sich, wie oben bemerkt worden, direct mit Salzbasen zu Salzen. Von denselben ist jedoch nur das Barytsalz von Piria untersucht worden. Er erhielt dasselbe durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalze als ein gelbes, krystallinisches Pulver, das nach der Formel $C_4H_{10}Cl_2O_4 + BaO$ zusammengesetzt ist.

Es ist nicht angegeben, ob es Krystallwasser enthält oder nicht.

Das Kalisalz krystallisirt in rothen, strahlenförmigen Gruppen. Es ist sehr löslich in Wasser. *E.*

Chlorsaliretin. Von Piria entdeckt und analysirt. Es giebt zwei solcher Verbindungen, welche von J. L. erstes und zweites Chlorsaliretin genannt worden sind.

Erstes Chlorsaliretin. Formel: $C_{42}H_{30}Cl_8O_{22}$ (J. L.).

Man leitet durch in Wasser vertheiltes Salicin bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Chlorgas. Nach einiger Zeit trübt sich die zuerst klar und orangegelb gewordene Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich eine gelbliche krystallinische Materie aus, welche das erste Chlorsaliretin ist. Sie wird auf ein Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen. Das erste Chlorsaliretin stellt ein gelbliches krystallinisches Pulver dar, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und pfefferähnlichem Geschmack In wässrigem Alkohol löst es sich auf, in Wasser und absolutem Alkohol jedoch nur sehr wenig. — Erhitzt schmilzt es zuerst zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich später, indem eine salzsäurehaltige Flüssigkeit nebst einer farblosen öligen Materie hinweggehen, während Kohle zurückbleibt.

Zweites Chlorsaliretin. Von Piria entdeckt und analysirt. Formel: $C_{42}H_{36}Cl_{14}O_{18}$ (J. L.).

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, wie bei der ersten; nur mit dem Unterschiede, dass man das Wasser, worin sich das Salicin vertheilt befindet, auf 60° erwärmt und in dieser Temperatur erhält, so lange die Operation dauert. — Statt des gelblichen krystallinischen Pulvers scheidet sich eine ölartige rothe Materie aus, welche sich zu Boden setzt. Diese ist das zweite Chlorsaliretin. Nach dem Erkalten ist ihre Consistenz terpentinartig. Ihr Geschmack gleicht dem der ersten Verbindung. In Wasser und Säuren ist sie unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkali-Lauge hingegen löslich.

Die Eigenschaften beider Verbindungen sind sonst nicht weiter untersucht. — Legt man die Formel zu Grunde, welche von J. L. für die Zusammensetzung des krystallisirten Salicins angegeben worden ist, so erklärt sich die Bildung des ersten und zweiten Chlorsaliretins auf die Weise, dass bei der Bildung des erstern 8 Atome Wasserstoff des Salicins durch Chlor hinweggenommen und durch ihr Aequivalent an Chlor ersetzt werden:

Salicin . . . . . $C_{42}H_{38}O_{22} - H_8 + Cl_8 = C_{42}H_{30}Cl_8O_{22}$

während bei der Bildung des zweiten Chlorsaliretins 14 Atome Wasserstoff durch Chlor hinweggenommen und ersetzt werden, aber auch zugleich 4 Atome Wasser sich abscheiden:

$$C_{42}H_{38}O_{22} - H_{14} + Cl_{14} = C_{42}H_{44}O_{22}Cl_{14} - H_8O_4$$
$$= C_{42}H_{36}O_{18}Cl_{14}.$$

E.

Chlorsäure. (Hyperoxydirte, hyperoxygenirte Salzsäure.) *Acidum chloricum, acide chlorique.* Die Verbindungen dieser Säure wurden zuerst von Berthollet dargestellt, der sie *Muriates oxygènes* nannte; Gay-Lussac zeigte, dass sie eine eigenthümliche abscheidbare Säure enthalten.

Formel: Cl_2O_5.

Zusammensetzung:

2 At. Chlor	= 442,65	. . .	46,96
5 » Sauerstoff	= 500,00	. . .	53,04
	942,65		100,00

Die wasserfreie Säure existirt nicht; im wasserhaltigen Zustande erhält man sie, wenn chlorsaurer Baryt in Wasser gelöst und mit so viel Schwefelsäure versetzt wird, dass kein Niederschlag mehr entsteht, dass aber auch ein Tropfen zugesetztes Barytwasser keine Fällung verursacht. Auch aus chlorsaurem Kali kann sie dargestellt werden; dies wird zu Pulver gerieben und mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem fast ganz unlöslichen Kieselfluorkalium abgegossen, mit fein zertheilter Kieselerde versetzt und bei einer Temperatur, die dreifsig Grade nicht übersteigt, so weit als möglich verdunstet, von der überschüssig zugesetzten Kieselerde abgegossen. Nach O. Henry soll man die Lösung des chlorsauren Kali's mit Kieselfluorzink versetzen. Letzteres bereitet er durch Einleiten von Kieselfluorwasserstoffsäure in Wasser, worin ⅕ Zinkoxydhydrat vertheilt ist. Man gieſst die Lösung des chlorsauren Zinkoxyds von dem abgesetzten Kieselfluorkalium ab, fällt das Zink durch Barytwasser aus und den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure. Auf diese Weise erhalten und abgedampft unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, stellt die Chlorsäure eine farblose, scharf sauerschmeckende Flüs-

sigkeit dar, welche im concentrirtesten Zustande ölartig ist und einen der Salpetersäure ähnlichen Geruch verbreitet, im verdünnten Zustande einen schwachen Geruch hat. Bei + 40° kann sie concentrirt werden, in höherer Temperatur wird sie zersetzt; es entweicht zuerst Wasser, dann Chlorgas und Sauerstoffgas und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über. Lackmuspapier wird zuerst durch die Säure geröthet, nach kurzer Zeit aber gebleicht; ist sie sehr concentrirt, so entzündet sie es leicht. Zink und Eisen werden unter Wasserstoffentwickelung dadurch gelöst. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Wasser und Chlor, auch durch schweflige und phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und andere verbrennliche Körper, welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Trocknes Löschpapier in sehr concentrirte Chlorsäure getaucht, entzündet sich beim Herausziehen, kommt Alkohol damit in Berührung, so kocht er lebhaft unter Bildung von Essigsäure (Serullas). *V.*

Chlorsaure Salze. Mit den Basen verbindet sich die Chlorsäure zu Salzen, welche alle in Wasser löslich sind, in der Hitze zerlegt werden, mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, oft durch blofsen Schlag oder in Berührung mit Vitriolöl leicht und meistens sehr heftig verpuffen; sie verändern nicht die organischen Farben, werden in der Kälte schon durch Schwefelsäure zerlegt, es entwickelt sich chlorige Säure und überchlorsaures Salz bleibt zurück. Salzsäure zerlegt sie ebenfalls, es entweicht chlorige Säure, welche aus der Chlorsäure durch die Bildung von Wasser mit dem Wasserstoffe der Salzsäure entsteht und das Chlor dieser letztern wird ebenfalls frei. Vauquelin hat sie zuerst dargestellt und untersucht.

Zusammmensetzung der wichtigsten chlorsauren Salze.

Formel.	Atomgew.	Säure.	Base.	Wasser.
Cl_2O_5, N_2H_8O	1269,61	74,25	25,75	—
Cl_2O_5, BaO + aq.	20,12,01	46,85	47,56	5,59
Cl_2O_5, PbO	2337,15	40,33	59,67	—
3 Cl_2O_5, Fe_2O_3	3806,36	74,30	25,70	—
Cl_2O_5, KO	1532,57	61,51	38,49	—
Cl_2O_5, CaO	1298,67	72,59	27,41	—
Cl_2O_5, CuO	1438,35	65,54	34,46	—
Cl_2O_5, MgO	1201,00	78,49	21,51	—
Cl_2O_5, Hg_2O	3574,30	26,37	73,63	—
Cl_2O_5, HgO	2308,48	40,83	59,17	—
Cl_2O_5, AgO	2394,26	39,37	60,63	—
Cl_2O_5, ZnO	1445,88	65,20	34,80	—

Chlorsaures Ammoniak (Cl_2O_5, N_2H_8O; Cl_2O_5 + Am + aq.) wird am besten erhalten durch Fällen einer Lösung von chlorsaurem Kali mit Kieselfluorammonium, oder man wiegt beide Salze trocken in dem Verhältniss ihrer Atomgewichtszahlen ab und übergiefst sie mit Wasser, filtrirt nach einiger Zeit und dampft die Lösung bei gelinder Wärme ab, wo das Salz in feinen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Nadeln anschiefst. Es sublimirt bei einer Temperatur, die 100° wenig übersteigt, bei höherer wird es zersetzt in Chlor, Stickoxydul und Wasser. Auf glühende Körper geworfen verpufft es mit rothem Feuer.

Chlorsaurer Baryt (Cl_2O_5, BaO + aq.) erhält man durch Sättigung von Baryterdehydrat mit Chlorsäure und Abdampfen; er krystallisirt in 4seitigen Prismen, ist in 4 Thln. kaltem und noch weniger heifsem Wasser löslich und enthält 6 Proc. oder 1 At. Krystallwasser. Wird Chlor in Barytwasser in der Hitze geleitet, so bildet sich zwar chlorsaurer Baryt, der aber von dem Chlorbarium nicht zu trennen ist, da die Löslichkeit beider Salze nicht viel verschieden ist.

Chlorsaures Bleioxyd (Cl_2O_5, PbO) erhält man ebenfalls durch Sättigung des Oxyds mit der Säure als ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Salz. Chlorgas in Wasser geleitet, worin Bleioxyd suspendirt ist, bildet Chlorblei und Bleisuperoxyd.

Chlorsaures Eisenoxyd (Cl_2O_5, Fe_2O_3). Beim Hineinleiten von Chlorgas in Wasser, worin Eisenoxydhydrat suspendirt ist, entsteht eine gelbrothe chlorsäurehaltige Flüssigkeit. Das Oxydulsalz ist nicht bekannt.

Chlorsaures Kali. (Cl_2O_5, KO.) Man bereitet es, indem man in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser Chlorgas bis zur Sättigung streichen lässt, oder indem man 2 Thle. kohlensaures Kali, 5 Thle. caustischen Kalk mit Wasser anrührt und in der Siedhitze mit Chlor übersättigt; die siedende Lösung wird kochend heifs filtrirt, das beim Erkalten herauskrystallisirende Salz mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Chlorentwickelungsröhre muss wegen des leichten Verstopfens möglichst weit gewählt werden. Auch kann man es vortheilhaft erhalten, wenn man Chlorkalk mit Wasser befeuchtet oder auch eine concentrirte Lösung desselben zur Trockne verdampft und so lange unter Umrühren erhitzt, bis die in Wasser gelöste Masse Pflanzenfarben nicht mehr bleicht. Der heifsen Lösung setzt man etwa den zehnten Theil des angewandten Kalksalzes von Chlorkalium hinzu. Nach dem Erkalten schiefst in 24 Stunden chlorsaures Kali an. Oder man leitet zu einem innigen Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kali und trockenem Kalkhydrat Chlorgas, bis zur Sättigung, erhitzt dann schwach, um Spuren von gebildetem unterchlorigsaurem Salz zu zersetzen, und krystallisirt das chlorsaure Kali nach dem gewöhnlichen Verfahren (Graham).

Es krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden Tafeln und Blättchen oder in rhombischen sechsseitigen Säulen von 1,989 spec. Gew. Es ist luftbeständig, schmeckt kühlend, salzig, dem Salpeter ähnlich, schmilzt vor der Zersetzung, zuerst entwickelt es bei schwachem Glühen Sauerstoff und der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, bei stärkerer Hitze zersetzt sich auch dieses. Ein Zusatz von Braunstein befördert nach Döbereiner die vollständige Zerlegung sehr. Dies lässt sich für die Bereitung von Sauerstoff sehr zweckmäfsig benutzen. Man mengt dem chlorsauren Kali etwa die Hälfte seines Gewichtes Braunstein zu. Sobald die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, entwickelt sich in wenigen Minuten aller Sauerstoff, ohne dass das Salz sich aufbläht; der Rückstand lässt sich weit leichter mit Wasser aus der Retorte entfernen, als wenn das Salz allein geschmolzen wurde, und da die Hitze nicht ganz so stark zu seyn und nicht so lange anzudauern braucht, so kann man dieselbe Retorte sehr oft benutzen, was sonst selten gelingt, da sie häufig schmilzt oder doch beim Erkalten springt. Eine Explosion hat man nicht zu fürchten, häufig zeigen sich aber kleine Funken in dem Gemenge in dem Augenblicke, wo die

Digitized by Google

stärkste Gasentwickelung stattfindet. Es ist dies ganz gefahrlos und scheint wohl nur von zufällig dem Braunstein beigemengten organischem Staube, was bei dem Zerstofsen und Sieben leicht stattfindet, herzurühren. Mit verbrennlichen Körpern verpufft das chlorsaure Kali leicht durch den Stofs oder in Berührung mit Vitriolöl bisweilen mit sehr heftiger Explosion. Wird ein Gemenge des Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure geworfen, so bricht die Flamme aus ohne Explosion; diese Eigenschaft wird sehr viel zu einer Art von Feuerzeugen benutzt. Mit Phosphor gemengt, explodirt es bei dem geringsten Schlage mit gröfster Heftigkeit, mit Schwefel gerieben, entstehen auch sehr leicht Explosionen. Eine Mischung von Kohle, Schwefel und chlorsaurem Kali wurde früher als Masse in die Kupferhütchen der Percussionsgewehre benutzt, es veranlasst aber ein schnelles Rosten der Gewehre und man zieht daher jetzt knallsaures Quecksilberoxydul vor.

Chlorsaurer Kalk (Cl_2O_5, CaO) wird erhalten durch Fällen von einer Lösung von chlorsaurem Kali durch Kieselfluorcalcium. Ein sehr zerfliefsliches Salz, auch in Alkohol leicht löslich und sehr schwer krystallisirbar.

Chlorsaures Kupferoxyd (Cl_2O_5, CuO) wird nach Chenevix erhalten, wenn durch in Wasser suspendirtes Kupferoxydhydrat Chlor geleitet wird; es ist in Wasser mit grüner Farbe löslich, sehr schwer krystallisirbar, zerfliefslich, darin eingetauchtes, getrocknetes Papier entzündet sich schon bei geringer Erwärmung.

Chlorsaure Magnesia (Cl_2O_5, MgO) wird wie chlorsaurer Kalk erhalten und ist ihm in ihrem Verhalten sehr ähnlich.

Chlorsaures Natron (Cl_2O_5, NaO) bildet sich zwar, wenn in Natronlösung Chlor geleitet wird, es ist jedoch schwer von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium durch Krystallisation zu trennen, da der Unterschied der Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht bedeutend ist. Man sättigt daher entweder Natronlösung mit Chlorsäure, oder man stellt es dar, indem man 9 Thle. chlorsaures Kali mit 7 Thln. Kieselfluornatrium und Wasser kocht und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle sind Tetraëder oder sehr wenig geschobene Rhomboëder, sind leicht schmelzbar, entwickeln Sauerstoff und hinterlassen einen deutlich alkalischen Rückstand, lösen sich in 3 Thln. kaltem und noch weniger warmem Wasser.

Chlorsaures Quecksilberoxydul (Cl_2O_5, HgO) wird durch Lösung des Oxyduls in der Säure erhalten, bildet schwerlösliche, krystallinische, hellgelbe Körner, zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung in Chlorquecksilber und Sauerstoffgas.

Chlorsaures Quecksilberoxyd (Cl_2O_5, HgO), wie das Oxydulsalz zu erhalten. Es ist löslicher als das Chlorid, wird von 4 Thln. Wasser gelöst, krystallisirt in kleinen Nadeln, die wie Sublimat schmecken und Lackmus röthen, sich in der Hitze zerlegen in Sauerstoff, Quecksilberchlorür, Chlorid und wenig Oxyd (Vauquelin). Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, wenn es damit gemengt wird.

Chlorsaures Silberoxyd (Cl_2O_5, AgO) entsteht, wenn Chlorwasser zu in Wasser suspendirtem, überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gesetzt wird. Es löst sich in 2 Thln. kochendem Wasser und schiefst beim Erkalten zum Theil in kleinen rhombischen, undurchsich-

tigen Krystallen an, ist in Alkohol unlöslich, wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar schon durch Essigsäure zersetzt. Chlor zerlegt es in Chlorsilber und Ueberchlorsäure bleibt in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen entwickelt sich Sauerstoff und Chlorsilber bleibt zurück. Mit Schwefel gemengt, explodirt das Salz noch leichter, als chlorsaures Kali.

Chlorsaures Zinkoxyd (Cl_2O_5, ZnO). Es entsteht beim Hineinleiten von Chlor in Wasser, worin Zinkoxydhydrat suspendirt ist, kann aber alsdann von dem zugleich gebildeten Chlorzink nicht getrennt werden. Man muss daher Zinkoxyd in Chlorsäure lösen. Es ist leicht löslich, krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in plattgedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen zersetzt es sich mit gelblichem Lichte ohne eigentliche Verpuffung, Schwefelsäure zerlegt es, färbt es gelblich, und es riecht nach Chloroxyd, ohne dass jedoch Silbersolution dadurch gefällt wird. Chlorsäure löst Zinkoxyd unter Wasserstoffentwickelung, aber es bildet sich zugleich Chlorzink. *V.*

Chlorschwefel, Halb-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Minimum (Schwefelsalzsäure, salzsaures Schwefeloxyd). Formel: S_2Cl_2. (H. Rose.)

Zusammensetzung:

2 At. Schwefel	= 402,33 . . .	47,48
2 » Chlor	= 442,65 . . .	52,52
1 At. Chlorschwefel	= 844,98	100,00

Man erhält diese Verbindung, wenn trocknes Chlorgas in Schwefelblumen geleitet wird, oder auch wenn man es durch in einer Retorte geschmolzenen Schwefel streichen lässt und die überdestillirende Verbindung in der Vorlage auffängt. Auch bei der Destillation von 1 Thl. Schwefel mit 9 Thln. Chlorzinn oder mit 8,5 Thln. Quecksilbersublimat entsteht bei gelinder Wärme diese Verbindung. Nach den ersten Methoden erhalten, bildet der Chlorschwefel eine dunkelgefärbte, schwere, bei ungefähr 138° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sie raucht an der Luft, röthet Lackmuspapier, enthält überschüssigen Schwefel in Auflösung, wovon sie durch Destillation bei gelinder Wärme befreit werden kann. Der Schwefel, der sich in grofser Menge darin löst, krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in trockner Luft, oder wenn die Lösung heifs damit gesättigt war, beim Erkalten. Durch Wasser wird der Chlorschwefel zersetzt, es bilden sich Schwefelsäure, unterschwefelige Säure und Salzsäure und Schwefel fällt allmälig nieder. Er absorbirt eine grofse Menge Chlor, ohne dass eine bestimmte Verbindung mit mehr Chlor sich bildet. Eine niedrigere Verbindung des Schwefels wird nach Rose nur in Verbindung mit anderen Metallchloriden, nicht aber für sich erhalten. Millon giebt an, dass, wenn man Chlorschwefel sehr lange mit überschüssigem Chlor behandle, man zuletzt ein höheres Chlorid krystallisirt erhalte, welches, in Wasser getaucht, wie glühendes Eisen zische und nur sehr wenig Schwefel dabei absetze.

Wird Chlorgas über die Schwefelverbindungen des Zinns, Antimons, Arsens, Titans geleitet, so bilden sich Metallchloride und ein nach der Formel SCl_4 zusammengesetzter Chlorschwefel, die in Verbindung bleiben. In Wasser gebracht, zersetzen sich diese in Metallchloride, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Es ist diese Chlor-

Digitized by Google

stufe der schwefligen Säure analog zusammengesetzt und muss daher mit dem Namen Schwefelsuperchlorür belegt werden. — Auch existirt noch eine Verbindung des Chlors mit Schwefel, die man nach Rose als der Schwefelsäure proportional betrachten kann; aber man kann sie nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Schwefelsäure darstellen. Wenn die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel (S_2Cl_2) geleitet werden, oder besser, wenn möglichst mit Chlor gesättigter Chlorschwefel mit rauchender Schwefelsäure gemischt und dann destillirt wird, so erhält man, nachdem anfangs schwefelige und wasserfreie Schwefelsäure übergegangen sind, ein Destillat, welches nach der Formel $SCl_6 + 5\,SO_3$ zusammengesetzt ist. Man kann diesen Körper aber auch als eine Verbindung von Schwefelsäure mit der von Regnault dargestellten Chlorschwefelsäure $3\,SO_3 + 3\,SO_2Cl_2$ betrachten. Es ist eine ölige Flüssigkeit von 1,818 spec. Gew., welche bei 145° kocht und überdestillirt, sich, in Wasser gebracht, zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure. *V.*

Chlorschwefeläther. (Acetyloxyd-Sulphochlorür J. L.) Zersetzungsproduct des Chloräthers durch Schwefelwasserstoff. Dargestellt und analysirt von Malaguti.

Formel: $C_4H_6O\,Cl_2S$.

Schwefelwasserstoff wird unter Erwärmung in Chloräther (siehe diesen) geleitet und die dadurch übelriechend, schwarz und klebrig gewordene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat scheiden sich nach einigen Tagen prismatische Krystallnadeln. Die davon abgegossene Mutterlauge setzt beim freiwilligen Verdampfen eine schuppige Masse ab, die durch wiederholtes Auflösen in erwärmtem Alkohol und Entfernung des gleich nach dem Erkalten etwa sich bildenden krystallinischen Niederschlags gereinigt wird. Diese Darstellung ist schwierig und gewährt eine geringe Ausbeute.

Das Product besteht in gelblichen, fettig anzufühlenden, übelriechenden Schuppen; sie sind bei 70 — 72° schmelzbar, beim Erkalten zu einer weichen blättrigen Masse gestehend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und zersetzbar durch eine alkoholische Kalilösung oder Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsaures Kali. Die Entstehung dieses Körpers erhellt aus der folgenden Gleichung: $C_4H_6O + Cl_4 + SH_2 = C_4H_6OCl_2S + Cl_2H_2$. Die in dem Destillat entstehenden prismatischen Nadeln haben nach der Analyse von Malaguti folgende Zusammensetzung: $C_4H_6O + S_2$, und diese Verbindung, die er Schwefeläther nennt, entsteht, indem $C_4H_6OCl_4 + 2\,SH_2$ sich zersetzen in $C_4H_6OS_2 + 2\,Cl_2H_2$. Ueber die wahrscheinliche Constitution dieser beiden Schwefelverbindungen vergleiche man den Art. Chloräther (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 32. *S.* 30.). *S.*

Chlorschwefelsäure, zuerst von Regnault dargestellt. Formel: SO_2Cl_2.

Zusammensetzung:

1 At. Schwefel	= 201,17	. . .	23,84
2 » Sauerstoff	= 200,00	. . .	23,70
2 » Chlor	= 442,65	. . .	52,46
1 At. Chlorschwefelsäure	= 843,82		100,00

Werden schwefelsaures Gas und Chlor in wasserfreiem Zustande

lange Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verbinden sie sich zu einer Flüssigkeit, der Chlorschwefelsäure, die man durch Destillation über Quecksilber von Chlor befreit und von etwas überschüssiger schwefliger Säure, die zuerst übergeht, trennt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn ein Gemisch von ölbildendem und schwefligsaurem Gase in Chlorgas geleitet wird; es bildet sich neben dem Chlorür des ölbildenden Gases auch eine Verbindung von 1 At. schwefliger Säure mit 2 At. Chlor. Das spec. Gew. der reinen flüssigen Chlorschwefelsäure ist 1,659; bei 77° siedet sie; der Dampf hat ein spec. Gew. von 4,652, mit Wasser zerfällt sie in Schwefelsäure und Salzsäure. — Die Verbindung der Chlorschwefelsäure mit dem Chlorür des ölbildenden Gases erhält man leicht, wenn 1 Thl. absoluten Alkohols mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das sich entwickelnde Gas in Chlorgas geleitet wird. Es erzeugt sich besonders gegen Ende der Operation viel schweflige Säure, so dass die condensirten Producte reich an der neuen Säure werden. Das gemischte Product ist ein leicht flüssiges Liquidum von stechendem Geruch, es siedet bei ungefähr 75°, kann über wasserfreie alkalische Erden abdestillirt werden, ohne sich zu zersetzen, diese werden aber glühend, wenn sie in das Gas geworfen werden. Wasser, Alkohol, Aether zersetzen alle die Schwefelverbindung; verdünnte, wässrige Kalilauge zersetzt sie in Salzsäure und Schwefelsäure, die sich mit dem Kali verbinden und das Chlorür des ölbildenden Gases scheidet sich unverändert ab. Aus der Menge der gebildeten Säuren bestimmte Regnault die Zusammensetzung der Schwefelverbindung.

Die von Rose dargestellte und schwefelsaures Schwefelchlorid genannte Verbindung $5\,SO_3 + SCl_6$ kann man auch als schwefelsaure Chlorschwefelsäure betrachten, d. h. als eine Verbindung von $3\,SO_3 + 3\,SO_2Cl_2$, da die gleiche Anzahl verbundener Elemente in beiden Formeln ausgedrückt wird. *V.*

Chlorspiroyl s. Chlorsalicyl und Chlorspiroylsäure s. Chlorsalicylsäure.

Chlorstickstoff, N_2Cl_6, von Dulong entdeckt*).

Chlor- und Stickgas wirken nicht unmittelbar auf einander. Die Vereinigung erfolgt aber leicht, wenn man die Auflösung eines Ammoniaksalzes mit Chlorgas in Berührung bringt, wobei Ammoniak zersetzt wird, indem das Chlor mit Wasserstoff Chlorwasserstoff und mit dem Stickstoff in dem Moment seiner Trennung vom Wasserstoff Chlorstickstoff bildet. Man erhält diesen Körper ganz leicht, wenn man in eine nicht ganz gesättigte Lösung von Salmiak Chlorgas leitet. Wegen seiner raschen Verdunstung an der Luft ist es aber besser, mit der Salmiaklösung eine Glocke zu füllen, diese mit derselben Lösung zu sperren und dann luftfreies Chlorgas unter die Glocke zu leiten. In dem Maſse, als das Gas absorbirt wird, entstehen auf der Oberfläche der Lösung gelbe Oeltropfen, die sich allmälig vergröfsern und dann untersinken. Am raschesten erfolgt ihre Bildung, wenn die Lösung zwischen 20 und 30° warm ist. Sobald sich darin eine gewisse Menge freier Chlorwasserstoffsäure gebildet hat, hört alle fernere Wirkung des Chlors auf. Auch mit kaustischem Ammoniak kann er hervorgebracht werden,

*) Schweigger's Journ. für Ch. u. Ph. 8. p. 302, auch Gilbert's Annal. 47. p. 43, 56, 69, 81.

er entsteht aber dann nicht eher, als bis es sich zuvor in Salmiak verwandelt hat. Mit der Salzlösung bedeckt, kann man den Chlorstickstoff in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren.

Er ist ein dunkelgelbes, sehr dünnes, mit Wasser nicht mischbares, darin untersinkendes Liquidum von 1,653 spec. Gewicht. Er verdunstet an der Luft sehr rasch, riecht höchst durchdringend und reizt in hohem Grade Nase und Augen. Er gefriert nicht bei — 40°. Er lässt sich bei + 71° überdestilliren, wiewohl sein eigentlicher Siedepunkt höher zu liegen scheint. Bei einer Temperatur von 93° bis 100° (z. B. bei der Annäherung eines glühenden Eisens) explodirt er mit der furchtbarsten Gewalt und unter Feuererscheinung; er zerfällt dabei in Stickgas und Chlorgas, in dem Volum-Verhältniss von 1 : 3. Ein Tropfen bewirkt dabei einen stärkern Knall als ein Flintenschuss, und selbst offene Gefäfse, worin er explodirt, werden davon zertrümmert. Er gehört daher zu den gefährlichsten Körpern, und alle Versuche damit erfordern die gröfste Vorsicht, Schirme von feinem Drahtgewebe vor die Apparate, Glasmasken vor das Gesicht, dicke Handschuhe u. dergl. Seinem Entdecker haben die Untersuchungen darüber nach einander ein Auge und mehre Finger gekostet.

Er ist besonders dadurch so gefährlich, dass er nicht allein durch Wärme für sich, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur durch die Berührung mit vielerlei anderen Körpern explodirt. Am heftigsten explodirt er durch die Berührung mit Phosphor, sowohl im festen, als im aufgelösten Zustande; ferner mit dessen unoxydirten Verbindungen, mit Selen, Arsenik, Stickoxydgas, concentrirtem kaustischen Kali und Ammoniak, mit Baumöl und anderen fetten und flüchtigen Oelen, selbst mit Caoutschuk.

Dagegen explodirt er nicht mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Kohle, Metallen, Säuren, Wachs, Butter, Stärke, Zucker, Gummi, Aether, Alkohol etc. Mit letzterm bildet er schweren Salzäther unter Entwickelung von Stickgas.

Unter reinem Wasser zersetzt er sich allmälig und bildet mit seinen Bestandtheilen Chlorwasserstoffsäure und salpetrige Säure (H. Davy). Bei Gegenwart von Quecksilber, Kupfer und anderen Metallen entsteht ein Chlormetall, und der Stickstoff geht langsam als Gas weg. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bildet er Ammoniak und frei werdendes Chlor. Mit verdünntem Ammoniak bildet er Salmiak und frei werdendes Stickgas. Mit Bromkalium bildet er Chlorkalium und Bromstickstoff.

(Ueber die Vermuthung von Millon, dass der Chlorstickstoff eigentlich ein Chloramid $= N_2H_4Cl_2$ seyn könne, siehe *Berzelius, Jahresbericht* 19 *p.* 210 und 21 *p.* 59.) *Wr.*

Chlorür s. Chlormetalle.

Chlorvalerisinsäure, *acide chlorovalerisique.*

Formel: $C_{10}H_{14}Cl_6O_4 = C_{10}H_{12}Cl_6O_3 + aq.$

Zusammensetzung (Dumas und Stafs):

			Berechnet.	Gefunden.
10 At.	Kohlenstoff	= 758,54	29,63	29,7
14 »	Wasserstoff	= 87,35	3,39	3,5
6 »	Chlor	= 1327,95	51,48	50,8
4 »	Sauerstoff	= 400,00	15,50	16,0
1 At.	Chlorvalerisinsäure	= 2573,84	100,00	100,0

Wenn man Baldriansäure im Dunkeln, zuerst bei Abkühlung, später bei schwacher Erwärmung, mit trocknem Chlorgas behandelt, so lange noch Chlorwasserstoffsäure weggeht, und das aufgelöste Chlorgas durch einen Strom von kohlensaurem Gas vertreibt, so erhält man reine Chlorvalerisinsäure (Dumas und Stafs). — Man erhält sie in der Form eines durchsichtigen, geruchlosen Syrups, schwerer wie Wasser, von scharfem, brennendem Geschmack; er wird bei — 18° nicht fest, bei + 30° leicht flüssig und zersetzt sich bei 110 — 120° unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure.

Mit Wasser zusammengebracht, bildet die Chlorvalerisinsäure eine sehr flüchtige, schwach riechende Verbindung, welche bei 100° im leeren Raum einen Theil des aufgenommenen Wassers nicht abgiebt. Die frisch bereitete wässrige Auflösung dieser Säure schlägt salpetersaures Silberoxyd nicht nieder, das Hydrat giebt damit einen reichlichen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt (Dumas und Stafs). Vergleicht man die Formel der Chlorvalerisinsäure, $C_{10}H_{14}Cl_6O_4$, mit der des Baldriansäurehydrats, $C_{10}H_{20}O_4$, so ergiebt sich, dass erstere aus dem Baldriansäurehydrat entsteht, indem in letzterm 6 At. Wasserstoff durch 6 At Chlor ersetzt werden. *J. L.*

Chlorvalerosinsäure, *acide chlorovalerosique.*

Formel der Säure im Silbersalz: $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3$.
» des Hydrats $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + 3$ aq.

Zusammensetzung (Dumas u. Stafs).

	wasserfr. Säure.	In 100 Thln.		Hydrat mit 3 Aq.	In 100 Tb.
10 At. Kohlenstoff	758,54	26,35	10 At. Kohlenstoff	758,54	23,63
10 » Wasserstoff	62,39	2,15	16 » Wasserstoff	99,83	3,09
8 » Chlor	1770,60	61,11	8 » Chlor	1770,60	54,73
3 » Sauerstoff	300,00	10,36	6 » Sauerstoff	600,00	18,55
1 At. wfr. Sre. =	2891,53	100,00	1 At. Hydrat	3228,97	100,00

Wenn man Baldriansäurehydrat, anstatt im Dunkeln, im Sonnenlicht der Einwirkung des trockenen Chlorgases aussetzt, so erhält man unter denselben Umständen eine an Chlor reichere Säure, die Chlorvalerosinsäure. Sie ist halbflüssig, geruchlos, von scharfem, brennendem, etwas bitterem Geschmacke, und schwerer wie Wasser; sie bleibt bei — 18° flüssig und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und bildet mit 3 At. Wasser ein Hydrat. Die wässrige Auflösung dieser Säure fällt salpetersaures Silberoxyd erst nach einiger Zeit, sie zerlegt die kohlensauren Alkalien. Mit den Alkalien bildet die Chlorvalerosinsäure neutrale, den baldriansauren Salzen ähnliche Verbindungen, bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien wird sie übrigens augenblicklich zersetzt in Chlormetall und eine bräunliche nicht untersuchte Materie. Aus mäfsig concentrirten, wässrigen Auflösungen von chlorvalerosinsauren Salzen scheiden stärkere Säuren Chlorvalerosinsäurehydrat mit 3 At. Wasser aus, welches bei — 18° sich unter Scheidung des Wassers trübt.

Das chlorvalerosinsaure Silberoxyd, $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + AgO$, bildet einen weifsen, krystallinischen, in Wasser wenig, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag, der, im Dunkeln aufbewahrt, sich nach und nach in Chlorsilber und einen ölartigen Körper verwandelt.

Die Chlorvalerosinsäure lässt sich ihrer Zusammensetzung nach als Baldriansäure betrachten, in welcher 8 At. Wasserstoff, ohne Aenderung ihrer Constitution, durch 8 At. Chlor vertreten sind (Dumas u. Stafs). *J. L.*

Chlorwachs. Von Reinsch zufällig erhaltenes Product, als er etwas Mandelöl in einen Chlorgasapparat gegossen hatte, um das Uebersteigen der Mischung zu verhindern. Es setzte sich ein weifser Ueberzug an die Wände des Gefäfses, der dem Wachs sehr ähnlich war, keinen Geschmack und Geruch besafs, mit grüngesäumter Flamme brannte, sich in kaltem Alkohol fast gar nicht, in siedendem wenig löste, in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich war. Von kohlensauren Alkalien, Ammoniak, kochender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte wurde das Chlorwachs nicht verändert Aetzkali verseifte (?) dasselbe mit Hinterlassung einer braunen schmierigen Materie. Durch Kochen mit Schwefelsäure und Erhitzen für sich wird es unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure zersetzt.

Dieser Körper konnte beim Einleiten von Chlor in verschiedene Oele nicht erhalten werden. Er scheint das Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf fette Körper zu seyn, und er bildete sich auch in der That, als wenig Oel in einem grofsen Gefäfs, oder als dünne Schicht auf Wasser, mit Chlor behandelt wurde. Mandelöl und Ricinusöl scheinen am leichtesten in diese wachsähnliche Substanz übergeführt zu werden. Die Beobachtungen über die Einwirkung des Chlors auf die Oele sind noch unzureichend (s. *Journ. f. pract. Ch.* XIV. p. 257 — 267). *S.*

Chlorwasser, — eine Auflösung von Chlorgas in Wasser, die man erhält durch Einleiten von Chlorgas in Wasser bis zur Sättigung. 1 Mafs Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr nur 2 Mafs Gas, und zwar nur langsam. Es geht daher viel von dem Gas unabsorbirt verloren, wenn man nicht einen Woulf'schen Apparat anwendet, oder die Gasblasen in sehr viele, möglichst kleine zertheilt durch das Wasser aufsteigen lässt, oder auch so verfährt, dass man eine etwas weithalsige Retorte so ganz mit dem zu sättigenden Wasser vollfüllt, dass es bis etwa in die halbe Höhe des Halses zu stehen kommt, sie dann mit diesem nach oben gerichtet aufstellt und vermittelst einer am Ende etwas gebogenen Röhre das möglichst luftfreie Gas so einleitet, dass sich das, was nicht sogleich absorbirt wird, im Bauch ansammelt, hier längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleibt und mit demselben geschüttelt werden kann, bis es endlich an der Halsbiegung austreten und in einzelnen Blasen im Halse emporsteigen muss. Die Absorption wird durch Abkühlung befördert und vermehrt, jedoch darf das Wasser nicht bis 0° kalt seyn, weil sich sonst Chlorhydrat abscheidet.

Das Chlorwasser hat die grünlich gelbe Farbe und den erstickenden Geruch des Chlorgases. Es hat einen eigenen, herben Geschmack, und 1,003 specif. Gew. Frisch bereitet röthet es nicht das Lackmuspapier, sondern bleicht es. Beim Kochen verliert es alles Gas. Das Licht übt eine höchst merkwürdige Wirkung darauf aus, es bewirkt, dass das Chlor das Wasser zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Entwickelung von Sauerstoffgas. Im Sonnenschein geht dies rasch, im zerstreuten Tageslicht nur langsam vor sich. Sobald das Wasser eine gewisse Menge Säure enthält, scheint seine Zersetzung aufzuhören. Um Chlorwasser zu conserviren, muss man es stets im Dunkeln oder in Fla-

schen, die mit schwarzem Papier oder Firniss überzogen sind, aufbewahren. Bei etwas über 0° setzt es Chlorhydrat in kleinen Krystallen ab. Gefriert es, so ist das über den letzteren gebildete Eis frei von Chlor.

Das Chlorwasser wird, unter dem Namen *Aqua chlorata* oder *oxymuriatica*, *Liquor chlori*, als äufseres und inneres Medicament gebraucht. Es muss zu diesem Behuf vollständig gesättigt seyn, der Arzt kann dann die erforderliche Verdünnung vorschreiben. Bei seiner Bereitung muss das Gas zuvor gewaschen werden, indem man es durch eine kleine, mit Wasser gefüllte Flasche und dann erst in das zu sättigende Wasser leitet.

Als Waschgefäfs wendet man mit Vortheil die in nebenstehender Fig. 11. abgebildete und beim Art. Chlor beschriebene Flasche an. Es muss im Dunkeln im Keller in mit Glasstöpseln versehenen, wohlschliefsenden Flaschen, die man umgekehrt auf die Stöpsel stellt, aufbewahrt werden. Vorm Licht nicht geschützt, in schlecht schliefsenden Flaschen mit Korkstöpseln, verliert es bald einen grofsen Theil seines Chlorgehalts und wird sauer. Bei seinem Gebrauche darf es nicht in Vermischung mit Extracten, Syrupen, Decocten und dergl. gegeben werden, weil das Chlor sogleich die Pflanzenstoffe zersetzt, sich in Salzsäure verwandelt und dadurch seine Wirksamkeit verliert. *Wr.*

Fig. 11.

Chlorwasserstoffäther s. Chloräthyl.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, *Chloridum hydricum*, *Acidum muriaticum*; in liquidem Zustand als Spiritus salis fumans schon seit alten Zeiten bekannt. Formel: $H_2Cl_2 = 455{,}129$.

Zusammensetzung:

					Spec. Gew.
1 Aeq. Chlor	442,650	97,26	= ½ Vol.	Chlorgas	1,2201
1 Aeq. Wasserstoff ..	12,479	2,74	= ½ Vol.	Wasserstoffgas	0,0344
1 Aeq. Chlrwsrstff...	455,129	100,00	1 Vol.	Chlrwsrstoffg.	1,2545

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas und kann durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente hervorgebracht werden. Die beiden Gase vereinigen sich zu gleichen Mafstheilen ohne Verdichtung. Im Dunkeln wirken sie nicht auf einander, die Vereinigung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluss des Lichts; im gewöhnlichen Tageslicht geschieht sie allmälig, im directen Sonnenlicht momentan und unter Feuererscheinung (Gay-Lussac u. Thénard). Eine mit gleichen Volumtheilen der Gase im Dunkeln gefüllte und verkorkte Flasche, aus dem Schatten in den Sonnenschein geworfen, explodirt in der Luft mit starkem Knall. Bei überschüssigem Chlor erfolgt die Explosion zuweilen schon im zerstreuten Tageslicht. Auf gleiche Weise wirkt das Licht des indianischen Weifsfeuers und eines starken galvanischen Stromes. Unter rothem Glas geht die Verbindung nicht vor sich, wohl aber unter blauem (Seebeck). Gleich dem Licht wirkt schon eine Temperatur von 150° und der elektrische Funke. — Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner durch Einwirkung von Chlor auf die meisten Wasserstoff-Verbindungen, ferner durch wechselseitige Zersetzung vieler Chlor-Ver-

bindungen mit Wasser (s. Chlor), so wie durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Chlorüre der wasserzersetzenden Metalle.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechend und erstickend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack. Lackmus wird davon stark geröthet. Specif. Gew. = 1,2545. Es ist nicht brennbar. Es wird in aufserordentlicher Menge von Wasser absorbirt und kann nur über trocknem Quecksilber aufgesammelt werden. Unter einem Druck von 40 Atmosphären und bei + 10° condensirt es sich zu einem farblosen, höchst leicht beweglichen Liquidum, welches schwerer als Wasser ist (H. Davy). Man erhält sie in diesem Zustand, wenn man in einem zugeschmolzenen starken Glasrohr concentrirte Schwefelsäure und Kochsalz oder besser Salmiak allmälig auf einander wirken lässt, ein Versuch, der wegen der möglichen Explosionen die gröfste Vorsicht erfordert. Das Glasrohr muss so gebogen seyn, dass man das Salz und die Säure so einbringen kann, dass sie nicht eher, als nachdem man das Rohr zugeschmolzen hat, mit einander in Berührung kommen. Der in einem Winkel gebogene leere Schenkel des Rohrs wird stark abgekühlt, wodurch die condensirte liquide Säure überdestillirt.

Kalium, Zink, Zinn, Eisen etc. in Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzen dasselbe unter Abscheidung von ½ Vol. Wasserstoffgas und Bildung von Chlorüren. Die Oxyde vieler Metalle, in dem Gas erhitzt, absorbiren dasselbe unter Bildung von Chlorür und Wasser. Baryt- und Strontianerde werden darin bei gewöhnlicher Temperatur glühend.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffsäuregases geschieht am besten aus Kochsalz (Chlornatrium) durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure. Man wendet dazu einen gewöhnlichen Gasentwickelungsapparat an, nur so beschaffen, dass man ihn erwärmen kann. Er muss mit einer Eingiefsröhre versehen seyn, weil man die Schwefelsäure nur allmälig auf das Kochsalz fliefsen lassen darf; sie muss dabei etwas lang oder durch einen Kork verschliefsbar seyn, wegen des Drucks, den das Quecksilber worüber das Gas aufgefangen wird, entgegensetzt. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, die Masse schäumt dabei stark nnd steigt leicht über. Daher ist es zweckmäfsig, das Kochsalz vorher zu schmelzen und in möglich grofsen Stücken, oder auch Stücke von Steinsalz anzuwenden. Will man das Gas vollkommen trocken haben, so muss man es durch ein mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr leiten. Die Aufsammlungsgefäfse so wie das Quecksilber müssen vollkommen trocken seyn, weil letzteres sonst mehr oder weniger angegriffen wird und die Gefäfse verunreinigt. Man sammelt das Gas nicht eher auf, als bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, was man daran erkennt, dass das Gas ohne Rückstand von Wasser absorbirt wird. Man erwärmt den Entwickelungsapparat nicht eher, als bis alle erforderliche Schwefelsäure zu dem Kochsalz gegeben ist und bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr erfolgt. Es wird hierbei das basische Wasser der Säure zersetzt, sein Wasserstoff bildet mit dem Chlor des Chlornatriums Chlorwasserstoff, welcher als Gas entweicht, sein Sauerstoff oxydirt das Natrium zu Oxyd, welches mit der Schwefelsäure verbunden bleibt. Es zersetzt sich 1 Aequiv. Chlornatrium = 733,55 mit 1 Aeq. Schwefelsäure = 613,64, man hat also auf 7 Thle. Salz 6 Thle. Säure anzuwenden, ein Verhältniss, wodurch neutrales schwefelsaures Natron entstehen würde. Indessen ist dies Verhältniss weniger vortheilhaft, weil hierbei im Anfang nur die Hälfte des Kochsalzes zersetzt und

zweifach-schwefelsaures Natron gebildet wird, welches erst bei Anwendung einer höhern Temperatur auf die zweite Hälfte des Kochsalzes zersetzend wirken würde. Es ist daher besser, die doppelte Menge von Säure anzuwenden, d. h. eine solche Menge, dass gleich von Anfang an der ganze Natriumgehalt des Kochsalzes in saures schwefelsaures Natron verwandelt werden kann (Mitscherlich).

Liquide Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, eine Auflösung des Chlorwasserstoffsäuregases in Wasser, die Form, in welcher diese Säure als eines der wichtigsten Reagentien gewöhnlich angewendet wird. Das Gas wird von Wasser in ungewöhnlich grofser Menge, unter starker Erhitzung und, wenn es rein ist, so momentan absorbirt, dass ein damit angefülltes Gefäfs, mit der Mündung in Wasser gebracht, von diesem so plötzlich angefüllt wird, wie wenn es luftleer wäre. Der Versuch ist nur in kleinerem Mafsstabe und mit starken Gefäfsen ausführbar, da z. B. eine gröfsere weite Glocke durch den plötzlichen Stofs des einstürzenden Wassers zertrümmert werden könnte. Bei 0° Temperatur absorbirt das Wasser sein 464 faches Volumen Gas, es wird dadurch stark rauchend und bekommt 1,21 specif. Gew. Es enthält dann über 40 Proc. seines Gewichts Säure, oder ziemlich nahe auf 1 Aeq. Säure 6 Aeq Wasser. Das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Wasser enthält 38 Proc. Säure und hat 1,19 specif. Gew. Die gesättigte Säure siedet bei sehr niedriger Temperatur, indem Chlorwasserstoffsäuregas weggeht. Eine Säure von 1,19 kocht bei 60°; der Siedepunkt erhöht sich beständig bis zu 110°, wobei die Säure dann, mit 1,094 specif. Gew. und 19 Proc. Säuregehalt, unverändert überdestillirt. Sie ist nicht rauchend. Eine Säure von geringerm Gehalt siedet bei niedrigerer Temperatur als 110°, bis sich ihr Gehalt durch Entweichung einer wasserhaltigeren Säure wieder auf 19 Proc. erhöht hat.

Nach E. Davy enthält die liquide Salzsäure bei verschiedenem specif. Gew. und 7,2° Temperatur in 100 Thln. folgende Mengen an Säure:

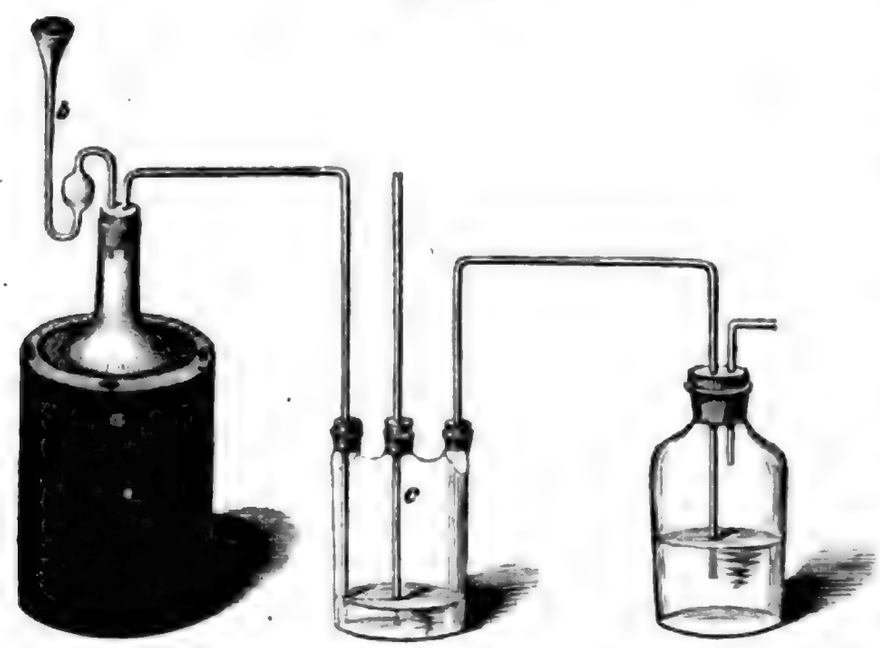
Specif. Gew.	Säure-Proc.	Specif. Gew.	Säure-Proc.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Die concentrirte Salzsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, ätzend saures Liquidum, welches auf manche organische Materien ähnlich verkohlend wirkt wie Schwefelsäure. Sie erstarrt erst unter — 40°. Die wasserzersetzenden Metalle löst sie unter Wasserstoffgasentwickelung auf, die Oxyde unter Bildung von Chlorüren und Wasser. Mit concentr. Salpetersäure zersetzt sie sich in Wasser, salpetrige Säure und Chlor (s. Königswasser).

Die Bereitung der Salzsäure geschieht dadurch, dass man aus Kochsalz mit Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt und dasselbe

in Wasser leitet, indem man auch hier aus dem oben angegebenen Grund am vortheilhaftesten auf 1 Aeq. Salz 2 Aeq. Schwefelsäure, d. h. auf 7 Thle. Salz 12 Thle. Schwefelsäure anwendet. Selbst schon bei 8¾ Säure geht die Zersetzung des Salzes ziemlich leicht und vollständig vor sich. Der Apparat dazu ist sehr einfach, er besteht aus dem Entwickelungsgefäfs, aus einer Vorlage oder einem Reinigungsgefäfs und aus dem Gefäfs, welches das zu sättigende Wasser enthält, alle drei luftdicht verbunden durch Gasleitungsröhren. Als Entwickelungsgefäfs kann man einen Kolben, eine tubulirte Retorte, eine Kruke von Steingut oder selbst eine gewöhnliche weitbauchige Wasserflasche anwenden, wenn man sie in eine Sandkapelle stellt. Die nebenstehende Fig. 12. stellt einen solchen Apparat vor. *a* ist der in eine Sandkapelle eingesetzte Entwickelungskolben mit dem Kochsalz; durch die Trichterröhre *b* wird die Schwefelsäure eingefüllt, *c* ist eine dreihalsige, nur ganz wenig Wasser enthaltende Flasche zur Aufnahme von überspritzenden Theilchen oder sonstigen Verunreinigungen; die dritte Flasche, von ganz beliebiger Form, enthält das zu sättigende Wasser. Der Hals des Kolbens wird mit einem guten Korkstöpsel, oder besser mit einem aus Holz oder Speckstein gedrehten und mit zwei Oeffnungen durchbohrten Stöpsel, durch den die beiden Röhren gehen, verschlossen. Alle Fugen werden mit einem Kitt aus Thon und Leinölfirniss luftdicht verstrichen. Die Röhre *c* in der dreihalsigen, mit luftdicht schliefsenden Körken verschlossenen Flasche dient als Sicherheitsröhre, um das Zurücksteigen des Inhalts aus der letzten Flasche zu verhüten. Uebrigens, da die entstehende Säure schwerer ist als Wasser und in diesem fortwährend herunterfliefst, so braucht man die Mündungen der Leitungsröhren nur wenige Linien tief in das Wasser tauchen zu lassen, das Gas wird dennoch vollständig absorbirt und es wird dadurch unnöthiger Druck auf die Fugen vermieden. Die Flasche, welche das zu sättigende Wasser enthält und deren Hals, so wie die Figur zeigt, verschlossen oder auch ganz offen seyn kann, muss in einem Gefäfs mit kaltem Wasser stehen, weil sich das Wasser bei der Absorption des Gases sehr stark erhitzt und dadurch nicht vollständig mit Gas gesättigt werden könnte. Auch muss das Kühlwasser öfters erneuert werden. Die Flasche darf nicht ganz angefüllt seyn, weil sich das Volumen des Wassers vermehrt. Nachdem der Apparat so vorgerichtet steht, wird die Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen durch die Trichterröhre eingegossen. Man kann sie von der Concentration, wie sie im Handel vorkommt, oder verdünnt anwenden. Erst wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung nachlässt, fängt man an, sie durch unter-

Fig. 12.



gelegtes Feuer zu unterstützen und erhitzt so lange, als noch Gas entwickelt wird. Auf jedes Pfund Kochsalz kann man, um concentrirte Salzsäure zu bekommen, 1 Pfund Wasser in die Sättigungsflasche nehmen. Indessen braucht man sich nicht hiernach zu richten, indem man die Flasche mit einer andern vertauschen kann, sobald das Wasser der ersten vollständig gesättigt ist, was man daran erkennt, dass die Blasen unabsorbirt durch die Säure hindurch gehen.

Eine andere Einrichtung des Apparats ersieht man aus beistehender Fig. 13.

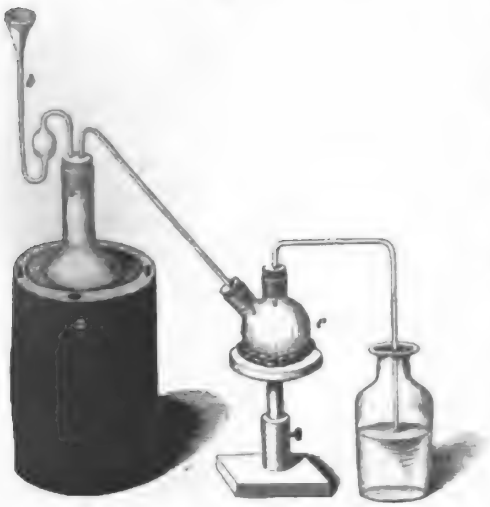


Fig. 13, die keiner Erklärung bedarf. Würde man auf *a* keine Eingiefsröhre anwenden, die hier zugleich als Sicherheitsröhre wirkt und das Zurücksteigen verhütet, so müsste man als Sicherheitsröhre durch ein zweites Loch in einem Kork von *c* eine gerade, bis auf den Boden reichende Röhre stecken, und in das Gefäfs *c*, um die Mündung dieser Röhre abzuschliefsen, eine kleine Lage Wasser giefsen. Uebrigens kann man die Eingussröhre auf *a* nur unter der Voraussetzung entbehren, dass man nicht ganz concentrirte, sondern mit etwa $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnte und wieder erkaltete Schwefelsäure, am besten eine Säure von 1,6 specif. Gew., anwendet, die erst mit Hülfe von Wärme auf das Kochsalz stärker zu wirken anfängt. Einen zu grofsen Zusatz von Wasser muss man jedenfalls vermeiden, weil sonst zu viel liquide Säure in das Gefäfs *c* überdestillirt.

Die im Handel vorkommende rohe, ordinäre Salzsäure wird gewöhnlich bei der Soda-Fabrication als Nebenproduct gewonnen durch Destillation des Kochsalzes mit Schwefelsäure in grofsen eisernen Cylindern, die durch Röhren mit einem System von Woulf'schen Flaschen von Steingut, die Wasser enthalten, in Verbindung gesetzt werden. Diese rohe Säure ist gelb, sie ist verunreinigt durch Eisenchlorid, Schwefelsäure und schweflige Säure, zuweilen auch durch Zinn und arsenige Säure. Da sie sehr wohlfeil ist, so kann man sie anwenden, um daraus durch Destillation reine Säure darzustellen, nachdem man durch Zumischung von etwas Braunsteinpulver die schweflige Säure darin entfernt hat. Die Gegenwart dieser letztern, die sich nicht immer durch den Geruch wahrnehmen lässt, erkennt man daran, dass sich krystallisirtes Zinnchlorür in solcher Salzsäure unter Trübung und Entstehung einer gelben Farbe auflöst und darin nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn erzeugt. Wendet man eine rauchende Säure an, die bei der Destillation anfangs Salzsäuregas entweichen lässt, so hat man in die, jedenfalls gut abzukühlende Vorlage etwas Wasser vorzuschlagen. Es versteht sich, dass man nicht zur Trockne destillirt. *Wr.*

Chlorweinsäure (Weinchlorwasserstoffsäure). Unter diesen Namen beschrieb Hayes eine eigenthümliche Säure, die mit Kalk

verbunden erhalten werden sollte, wenn Chlor in Weingeist geleitet und mit Kalkmilch gesättigt, oder wenn Chlorkalk (unterchlorigsaurer Kalk) in Alkohol gelöst wird. Nach der Untersuchung von Schoedler ist jedoch die in beiden Fällen erhaltene krystallinische Verbindung ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk, welches von Fritzsche bereits früher direct dargestellt worden ist. Seitdem Malaguti das Acetyloxydchlorid (s. Chloräther) entdeckte, das sich mit Alkalien in essigsaures Salz und Chlormetall zerlegt, darf man annehmen, dass die Gegenwart dieser Körper in den genannten Fällen die Bildung des Doppelsalzes veranlasst. (S. *Ann. d. Pharm. Bd.* 14. *S.* 38.) *S.*

Chloryl. Zusammensetzung in 100:
50, 5 C — 1, 7 H — 62, 1 Cl — 15, 7 O (Laurent).

Laurent erhielt diesen Körper, als er durch essigsaures Methyloxyd langsam Chlor streichen liefs, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte. Als die Flüssigkeit schon stark gesättigt war, erzeugte jede im Dunkeln eintretende Blase von Chlor ein Leuchten, ohne Entwickelung von Wärme. Das Product wurde der Destillation unterworfen, das zuerst Uebergehende entfernt und der Rest so lange destillirt, bis die Flüssigkeit einen beinahe beständigen Siedepunkt angenommen hatte, wo Chloryl überging. Dasselbe ist farblos, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, siedet und destillirt unverändert bei 145°. Von wässriger Kalilösung wird die Verbindung leicht zersetzt, indem die Flüssigkeit braun wird und ein die Augen reizender süfslich schmeckender Dampf sich entwickelt. Zugleich bildet sich neben einem eigenthümlichen, von Laurent Chlormethylas genannten Oel, Chlorkalium und wahrscheinlich ameisensaures Kali.

Laurent giebt dem Chloryl die Formel $C_6 H_6 Cl_6 O_4$, obgleich dasselbe, darnach berechnet, 2 Proc. (59,7) Chlor weniger enthalten würde, als nach der Analyse. Er betrachtet es als essigsaures Methylenhydrat, worin 6 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind nach folgender Formel: $C_4 H_2 Cl_4 O_3 + C_2 H_2 Cl_2 + H_2 O$, analog mit $C_4 H_6 O_3 + C_2 H_4 + H_2 O$. Die Verbindung $C_4 H_2 Cl_4 O_3$ nennt er Chloressigsäure und die Verbindung $C_2 H_2 Cl_2$ ist das oben erwähnte Chlormethylas.

Der Umstand, dass Malaguti bei Behandlung des essigsauren Methyloxyds mit Chlor das Chloryl nicht zu erhalten vermochte, und die Mangelhaftigkeit der Untersuchung machen Laurent's Resultate sehr ungewiss. (*S. Ann. d. Pharm. Bd.* 22. *S.* 297.) *S.*

Chlorzimmetsäure (Chlorcinnamylsäure), Product der Einwirkung des Chlors auf Zimmetsäure. Zäher schmieriger Körper, leicht löslich in siedendem Wasser und beim Erkalten desselben in Flocken niederfallend, aus Alkohol krystallisirend. Bildet mit Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden leicht lösliche Verbindungen; wird von Silberlösung nicht zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser Körper ohne Entwickelung von Salzsäure zersetzt. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Brom und Jod verhalten sich auf analoge Weise gegen Zimmetsäure. (*Herzog im Arch. d. Pharm.* XX. p. 159 — 180.) *S.*

Chocolade wird ein Gemisch von fein zerriebenem Cacao mit Zucker und einem Zusatz von Gewürzen genannt, das, mit Wasser oder Milch gekocht, ein beliebtes und nahrhaftes Getränk bildet. Die Cacaobohnen werden leicht geröstet, entschält, zerbrochen und in einem erwärmten Mörser höchst fein zerrieben. Bei gröfseren Mengen dienen

hierzu eigene Kessel (Chocoladekessel), in welchen eine schwere Keule, Walze oder Kugel durch eine beliebige Kraft bewegt wird. Hat die durch das Schmelzen der Cacaobutter einen flüssigen Brei bildende Masse die erforderliche Feinheit erreicht, so wird gepulverter Zucker, gewöhnlich ein gleiches Gewicht, nebst den Gewürzen, Zimmet, Vanille, Perubalsam u. a. m. (½ bis 1 Quentchen auf 1 Pfund Masse) hinzugemischt und die noch warme Masse in flache Blechformen gebracht, wo sie die Gestalt von Tafeln annimmt. Chocolade ohne Gewürz wird Gesundheitschocolade genannt. Die Mooschocolade erhält einen Zusatz von höchst fein gepulvertem isländischen Moos oder eingetrockneter Moosgallerte. Auch setzt man der Chocolade Stärke, Arrow-root, Reismehl, Pulver von Salep, Traganth, gerösteten Hülsenfrüchten, Eicheln u. dergl. mehr zu, was namentlich bei den wohlfeilen Sorten geschieht. Die Chocolade dient öfter als Vehikel von Arzneisubstanzen, wie China, Wurmsamen etc.

Es ist merkwürdig, dass drei Getränke von so verbreitetem Gebrauche, wie Caffee, Thee und Chocolade, an dem Caffein, Thein und Theobromin, Körper enthalten, die, in ihrer Zusammensetzung identisch oder nahestehend, zu den stickstoffreichsten der organischen Stoffe gehören. *S.*

Cholansäure (*acidum cholanicum*), von Berzelius in lange aufbewahrter Galle aufgefunden. Zusammensetzung unbekannt.

Diese Substanz wurde von Berzelius auf folgende Weise aus Galle, die 8 Monate im eingedampften Zustande aufbewahrt worden war, dargestellt. Die im Wasserbade vollkommen getrocknete Masse wurde durch Aether von Fett befreit, in Alkohol gelöst, der Farbestoff durch Behandlung mit Chlorbarium und Barytwasser (s. Galle) entfernt, der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wodurch ein pflasterähnlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst, zur Honigconsistenz verdampft, in hundertmal so viel Wasser klar gelöst, bis auf den vierten Theil eingekocht, wodurch ein weifser Niederschlag entstand, der in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium versetzt wurde. Es entstand unlöslicher cholansaurer Baryt, der durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt wurde. Aus dem löslichen Natronsalz fällte Salzsäure die Cholansäure als weifsen, flockigen, unlöslichen Körper, der erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos ist, erst weit über + 100° schmilzt, zu einer klaren, farblosen Masse erstarrt und zum Theil destillirbar ist, ein andrer Theil wird zersetzt. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie nicht schmelzbar und nur äufserst wenig löslich; in Alkohol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Aether nur wenig, kann aber bei sehr langsamem, freiwilligem Verdunsten krystallinisch erhalten werden. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und verbindet sich mit den alkalischen Basen zu in Wasser und Alkohol löslichen, bitter schmeckenden, gummiartig eintrocknenden Verbindungen, die unlöslich sind in starken, kohlensauren, alkalischen Laugen. Das Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch Salzsäure, indem dadurch ein Körper entsteht, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet und in Alkohol schwer löslich ist, woraus er sich erst beim freiwilligen Verdunsten erdig abscheidet. *V.*

Choleinsäure (*acide choléique*). Der Namen ist von χόλη, Galle, abgeleitet; sie wurde zuerst rein von Demarçay dargestellt und als eine eigenthümliche Materie, welche den Hauptbestandtheil der Ochsengalle bildet, beschrieben. Berzelius' und Gmelin's Gallenharz ist dieselbe Substanz in mehr oder weniger zersetztem Zustande.

Obschon leicht aus der Galle abscheidbar, ist es doch schwierig, die Choleinsäure rein zu erhalten, was noch am besten auf folgende Art gelingt: 10 Thle. vorher mit Alkohol behandelter Galle werden in 100 Thln. Wasser gelöst und mit 2 Thln. Schwefelsäure, die mit 10 Thln. Wasser verdünnt wird, versetzt und bei sehr gelinder Wärme verdampft, bis die Flüssigkeit sich trübt und ölartige Tröpfchen absetzt. Nach dem Erkalten findet man Cholesterin und Margarinsäure auf der Flüssigkeit schwimmend, ein grünes Magma von der Consistenz des gestandenen Olivenöls aber auf dem Boden abgeschieden; dies ist die Choleinsäure. Man gießt die Flüssigkeit ab, filtrirt sie, um Cholesterin und Margarin zu trennen, und verdampft bis zu ¼ des ursprünglichen Volumens, wodurch man noch mehr von der Säure erhält, die jedoch leicht schon mit Choloidinsäure gemengt ist. Man löst den Niederschlag, nachdem man ihn mit Wasser gut abgewaschen hat, in Alkohol, setzt soviel Barytwasser zu, um die etwa noch vorhandene Schwefelsäure zu fällen, verdampft zur Syrupsconsistenz, schüttelt den Rückstand mit Aether, wodurch noch Spuren von Margarinsäure entfernt werden, und trocknet den Rückstand unter der Luftpumpe. So dargestellt enthält die Choleinsäure fast immer noch etwas Natron und Baryt und den Farbstoff. — Auch wenn mit Alkohol behandelte Galle durch essigsaures Blei gefällt, der Niederschlag durch gelindes Erwärmen geschmolzen, mit Wasser abgewaschen, mit kochendem Alkohol, der ein saures Salz löst und ein basisches in Verbindung mit dem Farbestoff zurücklässt, extrahirt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, verdampft, in möglichst wenig Alkohol gelöst, filtrirt, mit Aether zur Abscheidung der Margarinsäure geschüttelt und wie oben zur Trockne gebracht wird, erhält man die Choleinsäure, die aber stets etwas Schwefel und Natron enthält.

Trocken ist sie eine gelbe, zerreibliche, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse von bitterm Geschmacke, deren Staub sehr reizend auf die Schleimhaut des Schlundes und der Nase wirkt. Sie ist fast unlöslich in Aether, etwas löslicher in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung trübt sich nach einigen Tagen und es setzt sich ein Theil der Säure in gelben Tropfen ab, es bleibt aber doch soviel gelöst, dass die Flüssigkeit Lackmus röthet, wenn auch minder stark als die alkoholische Lösung. Die Säure ist nicht flüchtig, bei 120° schmilzt sie, erst bei mehr als 200° wird sie zersetzt, brennt mit stark rußender Flamme und hinterlässt eine voluminöse Kohle. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und Erden schon in der Kälte und bildet damit nur saure Salze. Essigsäure zersetzt das künstlich dargestellte choleinsaure Natron, aber nicht die Galle. Die Säuren scheiden die Choleinsäure zuerst als flockigen Niederschlag ab, der aber bald zu Tropfen zusammenbackend, sich an die Gefäßwände anhängt. Durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure wird sie in der Wärme und bei gehöriger Concentration in Choloidinsäure und Taurin; durch Salpetersäure, unter Entwickelung von Stickoxyd, in einen eigenthümlichen weißen Körper; durch ätzende Alkalien in Cholsäure und Ammoniak zersetzt.

Choleinsaures Natron. Durch Versetzen der Choleinsäurelösung in Alkohol mit kaustischem Natron, Durchleiten von Kohlensäure, Filtriren, Abdampfen der Lösung, Wiederaufnehmen des Rückstandes in Alkohol und Verdampfen zur Trockne erhält man das choleinsaure Natron. Es reagirt schwach alkalisch, stellt ein braunes Magma dar, welches, unter der Luftpumpe getrocknet, zerreiblich wird und an der Luft Feuchtigkeit anzieht, in allen seinen Eigenschaften der Galle sehr ähnlich, in Wasser und Alkohol sehr löslich ist. Es enthält 7,76 Proc. Natron, die in Alkohol gelöste getrocknete Galle 7,67, wornach das Aequivalent der Choleinsäure = 5021 seyn würde.

Choleinsaures Bleioxyd erhält man, wenn das Natronsalz mit salpetersaurem Bleioxyd gemischt wird, wodurch man zuerst einen weifsen, käsigen Niederschlag erhält; ein basisches Salz erhält man durch Fällung mit Bleiessig; beide sind in Wasser fast unlöslich, backen selbst in der Flüssigkeit harzartig zusammen und lösen sich in Essigsäure.

Choleinsaures Kali wird wie das Natronsalz erhalten und besitzt dieselben Eigenschaften. Wird die alkoholische Lösung der Choleinsäure mit doppelt kohlensaurem Kali oder Natron digerirt, so erhält man saure Salze.

Choleinsaurer Kalk, Baryt und Strontian sind in Wasser und Alkohol löslich und hinterlassen beim Verdampfen harzartige Magma.

Choleinsaures Silberoxyd ist ein weifser Niederschlag, der 34 Proc. Silber enthält, wornach das Atomgewicht der Säure, wenn man sie als mit 2 At. Silberoxyd verbunden betrachtet, 5046 seyn würde.

Was die Zusammensetzung und Constitution der Choleinsäure betrifft, so kennt man davon wenig mehr, als die relativen Verhältnisse ihrer Elemente. Berzelius hat neuerdings zu zeigen versucht, dass die von Demarçay als Choleinsäure bezeichnete Substanz ein Gemenge sey von sechs in ihren Eigenschaften von einander abweichenden Körpern [Fellinsäure, Bilin, Cholinsäure (Bilifellinsäure), Dyslysin, Biliverdin und Bilifulvin], allein es bleibt zu entscheiden übrig, ob diese Materien nicht Producte einer Metamorphose der Choleinsäure, d. h. als solche darin nicht präexistent sind (s. hierüber d. Art. Galle).

Es giebt nur eine einzige Formel für die Choleinsäure, welche eine analytische Entwickelung ihrer Zersetzungsproducte gestattet; diese Formel ist $C_{76}H_{132}N_4O_{22}$, oder $C_{38}H_{66}N_2O_{11}$. Die Zusammensetzung wäre hiernach:

	Berechnet.	Demarçay: Gefunden.	Dumas: Gefunden.
Kohlenstoff	63,24	63,707	63,5
Wasserstoff	8,96	8,821	9,3
Stickstoff	3,85	3,255	3,3
Sauerstoff	23,95	24,217	23,9
	100,00	100,000	100,0.

Zieht man von dieser Formel die durch Einwirkung von Salzsäure auf Choleinsäure entstehenden Producte, Taurin und Ammoniak, ab, so gelangt man zur empirischen Formel der Choloidinsäure (s. dies. Art.).

Choleinsäure	=	$C_{76}H_{132}N_4O_{22}$
minus:		
1 Aeq. Taurin $C_4H_{14}N_2O_{10}$	=	$C_4H_{20}N_4O_{10}$
1 „ Ammoniak H_6N_2		
Bleibt Choloidinsäure	=	$C_{72}H_{112}O_{12}$.

Digitized by Google

Nimmt man von der Formel der Choleinsäure die Bestandtheile der Kohlensäure und des Ammoniaks (die Elemente des Harnstoffs plus 2 At. Wasser) hinweg, die sich durch Einwirkung von ätzendem Kali daraus bilden, so bleibt die Formel der Cholsäure:

Choleinsäure	$C_{76}H_{132}N_4O_{22}$
minus:	
2 Aeq. Kohlensäure 2 „ Ammoniak }	$C_2H_{12}N_4O_4$
Bleibt Cholsäure	$C_{74}H_{120}O_{18}$.

Was hier mit Choleinsäure bezeichnet wird, ist die Galle selbst, getrennt von den anorganischen Bestandtheilen (Salzen u. s. w.), die sie enthält. Durch Bleiessig, bei Gegenwart von Ammoniak, treten alle ihre organischen Bestandtheile an Bleioxyd, indem sie sich damit zu einem unlöslichen, harzartigen Niederschlage verbinden; der mit dem Bleioxyd verbundene Körper enthält allen Kohlenstoff und Stickstoff der Galle. Was mit Choloidinsäure bezeichnet wird, ist die Substanz, die man erhält, wenn die durch Alkohol von den darin unlöslichen Stoffen befreite Galle mit einem Uebermafs von Salzsäure im Sieden erhalten wird. Sie enthält allen Kohlenstoff und Wasserstoff der Galle, bis auf diejenigen Mengen dieser Elemente, welche in der Form von Taurin und Ammoniak ausgetreten sind. Die Cholinsäure enthält die Bestandtheile der Galle, von denen sich die Elemente des kohlensauren Ammoniaks getrennt haben.

Diese drei Stoffe enthalten also die Producte der Metamorphose der ganzen Galle, ihre Formeln drücken die Anzahl der Elemente ihrer Bestandtheile aus. Keiner davon ist in der Form, in der wir ihn gewinnen, fertig gebildet in der Galle enthalten; ihre Elemente sind in einer andern Weise mit einander verbunden, wie in der Galle, allein die Art, wie sie geordnet sind, hat auf die Festsetzung ihres relativen Verhältnisses durch die Analyse nicht den geringsten Einfluss. In der Formel selbst liegt demnach keine Hypothese, sie ist ein reiner Ausdruck der Analyse. Aus wie viel verschiedenen Substanzen die Choleinsäure, Choloidinsäure u. s. w. auch bestehen mag, die relative Anzahl ihrer Elemente zusammengenommen wird durch die aufgefundene Formel ausgedrückt.

Die Untersuchung der Producte, welche aus der Galle durch die Einwirkung der Luft und chemischer Agentien hervorgebracht werden, können für pathologische Zustände von Wichtigkeit werden, allein bis auf das allgemeine Verhalten der Galle ist die Kenntniss dieser Producte dem Physiologen völlig unnütz, es ist eine Last, die ihm das Voranschreiten erschwert. Von keinem einzigen der 38 oder 40 Stoffe, in die man die Galle zerlegt hat, lässt sich mit Gewissheit behaupten, dass er fertig gebildet darin enthalten ist, von den meisten weifs man mit Bestimmtheit, dass sie Erzeugnisse der Materien sind, die man darauf einwirken liefs.

Die Galle enthält Natron, allein sie ist eine Natronverbindung der merkwürdigsten Art; wenn wir ihre in Alkohol löslichen organischen Bestandtheile an Bleioxyd binden und das Bleioxyd wieder davon scheiden, so haben wir einen Körper (Choleinsäure), der, mit Natron zusammengebracht, eine der Galle dem Geschmacke nach ähnliche Verbindung wieder bildet; allein es ist keine Galle mehr; die Galle kann mit Pflan-

zensäuren, ja mit verdünnten Mineralsäuren, vermischt werden, ohne Trübung, ohne einen Niederschlag zu bilden, während die eben erwähnte Verbindung der Choleinsäure durch die schwächsten Säuren zersetzt und alle Choleinsäure wieder abgeschieden wird. Die Galle ist demnach keineswegs als choleinsaures Natron zu betrachten. In welchem Zustande, kann man weiter fragen, ist das Cholesterin, die Margarin- und Talgsäure, die man darin nachweiset, in der Galle enthalten? Das Cholesterin ist in Wasser nicht löslich, mit Alkalien nicht verseifbar, die Verbindungen der genannten, fetten Säuren mit Alkalien, wären sie wirklich als Seifen in der Galle enthalten, sie müssten durch Säuren mit der gröfsten Leichtigkeit abgeschieden werden. Allein es erfolgt durch verdünnte Säuren keine Abscheidung von Margarin- oder Talgsäure.

Es ist möglich, dass in neuen und wiederholten Untersuchungen Abweichungen in der procentischen Zusammensetzung, von der in den analytischen Entwickelungen gegebenen sich herausstellen werden, allein auf die Formel selbst kann dies nur von geringem Einfluss seyn; wenn das relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff sich nicht ändert, so werden sich diese Abweichungen auf den Sauerstoff und Wasserstoffgehalt beschränken; man wird alsdann für die Auseinandersetzungen in den Formeln annehmen müssen, dass mehr Wasser oder mehr Sauerstoff, oder weniger Wasser und weniger Sauerstoff an der Metamorphose der Gebilde Antheil nehmen, allein die Wahrheit der Entwickelungen selbst wird hierdurch nicht gefährdet. *V.*

Cholesterin, Gallenfett, 1788 von Gren in den Gallensteinen entdeckt, — ein fettartiger Körper, der bis jetzt nur im thierischen Organismus gefunden worden ist, und weder im Pflanzenreiche vorkommt, noch künstlich hervorgebracht werden kann. Es ist ein Bestandtheil des Hirns, der Nerven, des Eidotters, des Bluts und der Galle bei Menschen und bei Thieren; es bildet gewöhnlich den Hauptbestandtheil der in der Gallenblase und den Gallengängen vorkommenden krankhaften Concretionen, der sogenannten Gallensteine, es ist ein Bestandtheil des Mekoniums und wahrscheinlich überhaupt der Faeces; es findet sich ferner, nicht selten in feinen Blättchen suspendirt, in hydropischen Flüssigkeiten der verschiedensten Organe des Körpers, ganz besonders der Ovarien und Testikel, so wie es auch im Eiter und in verschiedenen Geschwülsten, namentlich dem Markschwamm, gefunden worden ist.

Atomgewicht unbekannt.

Zusammensetzung *):

	Chevreul:	Marchand:		Payen:
Kohlenstoff	85,095	85,36	84,90	85,09
Wasserstoff	11,880	11,99	12,00	11,85
Sauerstoff	3,025	2,65	3,10	3,06
	100,00	100,00	100,00	100,00

Man erhält das Cholesterin am besten aus Gallensteinen. Man zerreibt sie zu Pulver, kocht dasselbe mit Alkohol aus und filtrirt siedendheifs. Beim Erkalten schiefst das Cholesterin in Blättern an. Man reinigt es durch Umkrystallisiren, oder auch durch Digeriren mit verdünnter Kalilauge, die andere Fette auszieht. Zuweilen kann man es

*) Kohlenstoffatom = 76,435.

mit Vortheil aus dem Weingeist erhalten, in welchem längere Zeit anatomische Hirn- und Nervenpräparate aufbewahrt worden sind. Häufig setzt er schon beim Abkühlen bis zu 0° krystallisirtes Cholesterin ab.

Das Cholesterin bildet grofse, sehr dünne, perlmutterglänzende Krystallblätter. Unter dem Mikroskop bei kleinen Mengen erkennt man rhomboëdrische Tafeln. Es ist geschmack- und geruchlos und schwimmt auf Wasser. Es schmilzt bei 137° und erstarrt wieder blättrig krystallinisch; ohne Luftzutritt ist es unverändert sublimirbar. An der Luft verbrennt es wie ein Fett. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle, ohne Aenderung ihres Ansehens, 5,2 bis 5,1 Proc. Wasser. In Wasser ist es unlöslich, von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. 9 Theile siedender Alkohol, von 0,84 spec. Gewicht, lösen 1 Th. Cholesterin auf; wasserfreier heifser Alkohol löst bedeutend mehr. 3,7 Thle. Aether von von + 15° lösen 1 Theil, und beim Siedepunkt 2,2 Thle. Cholesterin auf. Holzgeist verhält sich wie Alkohol. In Terpentinöl ist es wenig löslich.

Das Cholesterin wird von kaustischen Alkalien durchaus nicht verseift oder verändert, weder in Wasser- noch in Alkohol-Lösung, selbst nicht bei seinem Schmelzpunkte. Es soll löslich seyn in einer Lösung von gewöhnlicher Seife, was sein Vorkommen in manchen thierischen Flüssigkeiten erklären könnte. Von Schwefelsäure wird es zerstört. Von heifser Salpetersäure wird es in Cholesterinsäure verwandelt. *Wr.*

Cholesterinsäure, von Pelletier und Caventou entdeckt, entsteht, wenn Cholesterin so lange mit mäfsig starker Salpetersäure gekocht wird, als noch Einwirkung erfolgt. Beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser setzt die saure Flüssigkeit die Säure in Krystallen ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet feine, sehr blassgelbe, fast farblose Prismen, ist fast ohne Geschmack, schwimmt auf Wasser und schmilzt bei 58°. Bei der Destillation wird sie zerstört. In Wasser ist sie wenig löslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Mit den Basen bildet sie gelbbraun- oder rothgefärbte Salze. Sie enthält Stickstoff, d. h. Salpetersäure in ihrer Zusammensetzung, die noch näher zu ermitteln ist; denn die Analyse von Pelletier und Caventou ist nicht zuverlässig. *Wr.*

Cholinsäure. Diese Säure ist nach Berzelius ein Zersetzungsproduct des Bilins, welches durch viele Reagentien hervorgebracht wird, dessen Bildung aber auch schon in der Galle in dem Körper beginnt. Die Säure wird rein erhalten, wenn man den durch Einwirkung von Säuren oder den durch Bleiessig von Blei wieder befreiten, harzartigen Körper, der ein Gemisch von Fellinsäure, Dyslysin und Cholinsäure ist, in Alkohol löst, mit Wasser vermischt und sich ablagern lässt. Der Niederschlag enthält die meiste Cholinsäure. Man gieſst die Flüssigkeit ab und übergieſst den Rückstand mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Es bildet sich fellinsaures Ammoniak, welches sich löst, während ein saures cholinsaures Ammoniak sich, aufgequollenem Leim ähnlich, ablagert. Auch kann man die alkoholische Lösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und etwas Wasser versetzen und verdunsten, wo das fellinsaure Salz gelöst bleibt und das cholinsaure sich in einen Kuchen absetzt. Wird nun das cholinsaure Ammoniak mit Salzsäure behandelt, so scheiden sich weifse Flocken ab, die in der Flüs-

sigkeit nicht zusammenbacken, wohl aber auf dem Filtrum oder in warmem Wasser, sich leicht in Alkohol, auch etwas in Aether lösen. Kohlensaure Alkalien verbinden sich damit zu aufgequollenem Leim ähnlichsehenden Verbindungen, die sich nur wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol lösen. Kaustisches Kali zu der alkoholischen Lösung der Säure gesetzt, giebt eine in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung. Diese alkoholische Lösung mit Chlorbarium versetzt, giebt einen nicht zusammenbackenden flockigen Niederschlag. Weitere Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure sind nicht bekannt. *V.*

Choloidinsäure (*acide choloidique*), von Demarçay zuerst als eigenthümliche Säure untersucht, auch von Dumas analysirt.

Formel: $C_{72}H_{112}O_{12}$ (J. L.).

Zusammensetzung (s. auch Choleinsäure):

	Berechnet.	Demarçay: Gefunden.	Dumas: Gefunden.
Kohlenstoff	74,4	73,522	73,3
Wasserstoff	9,4	9,577	9,7
Sauerstoff	16,2	16,901	17,0
	100,0	100,000	100,0.

Wenn in 12 — 15 Thln. Wasser aufgelöste Galle mit überschüssiger Salzsäure 3 — 4 Stunden im Sieden erhalten und alsdann erkalten gelassen wird, so setzt sie sich auf dem Boden des Gefäfses als braune, feste, spröde, harzähnliche Masse ab. Durch Umschmelzen in heifsem Wasser und Waschen mit kaltem, nachdem sie gepulvert worden, befreit man sie von anhängender Salzsäure, durch Waschen mit Aether von Fett.

Sie ist fest, zerreiblich, nicht flüssig, schmilzt erst über 100°, ist gelb, geruchlos, sehr bitter, äufserst wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, selbst verdünntem, fast unlöslich in Aether. Ihre Auflösungen röthen Lackmus, sie zersetzen schon in der Kälte die kohlensauren Alkalien, womit sie Salze bilden, die durch Wasser in schwer lösliche saure Salze und basische zerlegt werden. Mit Baryt, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd giebt die Choloidinsäure schwerlösliche Niederschläge, die Demarçay nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte.

Berzelius hält diese Säure für ein Gemisch von Cholin- und Fellinsäure nebst Dyslysin, also für das Endproduct der Zersetzung der Bilifellinsäure und des Bilins; Demarçay für das Zersetzungsproduct der Choleinsäure. *V.*

Cholsäure (*Acidum cholicum, acide cholique*).

Formel: $C_{74}H_{120}O_{18}$ (J. L.).

Zusammensetzung (s. auch Choleinsäure):

	Berechnet.	Dumas: Gefunden.
Kohlenstoff	68,9	68,5
Wasserstoff	9,2	9,7
Sauerstoff	21,9	21,8
	100,0	100,0.

Gmelin erhielt diese Säure aus dem durch Bleizucker gefällten Theile der Galle, nachdem die Bleiverbindung zersetzt worden war und die alkoholische Lösung verdampft wurde, krystallisirt. Es ist jedoch

Digitized by Google

zweifelhaft, ob dies dieselbe Substanz ist, welche Demarçay unter demselben Namen beschreibt, da diese keinen Stickstoff enthält, Gmelin aber angiebt, dass sie ein ammoniakalisches Destillationsproduct liefere. Nach Demarçay erhält man die Cholsäure, wenn gleiche Theile Galle und Kali, in 2 Thln. Wasser gelöst, unter so viel Wasserzusatz, dass alles aufgelöst bleibt, mehre Tage lang, so lange sich Ammoniak entwickelt, gekocht werden. Dann dampft man so weit ab, bis sich braune Klümpchen aus der alkalischen Flüssigkeit absetzen, worin, bei gehöriger Concentration, alle Producte der Galle mit Kali unlöslich sind, gerade wie die gewöhnlichen Seifen. Die abgesetzte Masse wird in Wasser gelöst und aus der Lösung die Säure durch überschüssige Essigsäure flockig gefällt. — Leichter als durch Kochen mit Kalilauge erhält man diese Substanz, wenn man Galle mit 5—6 mal so viel in Wasser gelöstem Kali versetzt, das Wasser verdampft und die Masse 6—8 Stunden, so lange sich der unangenehme Geruch nach aus thierischen Substanzen erzeugtem Ammoniak entwickelt, einer Temperatur aussetzt, bei der das Kalihydrat schmilzt, wodurch sie allmälig ganz hellgelb wird; durch Erhitzen mit wenig Wasser wird alsdann das überschüssige Kali zu einer starken Lauge gelöst, worin die Verbindung unlöslich ist und darauf schwimmt; sie wird abgeschöpft, in reinem Wasser gelöst und mit Essigsäure zerlegt (Varrentrapp). Hat sich viel von der Galle zersetzt, so ist der Niederschlag nach Entfernung des Wassers zerreiblich; im entgegengesetzten Falle wird er leicht pechartig und muss nochmals mit Kali behandelt werden. Man löst ihn in Alkohol, und beim freiwilligen Verdunsten schiefsen kleine, weifse, nadelförmige Krystalle an, die man durch Abgiefsen von der braunen Mutterlauge trennt und mit kaltem Alkohol abwäscht (Demarçay). Sehr schöne diamantglänzende, mehre Linien grofse Krystalle, Tetraëder, erhält man, wenn die Säure in kochendem Alkohol gelöst, der Lösung, sobald sie sich etwas abgekühlt hat, eben so viel Aether zugesetzt, und die Flüssigkeit in einem mit Papier bedeckten, nicht zu flachen Glase dem langsamen Verdunsten überlassen wird. An der Luft werden diese Krystalle sehr schnell undurchsichtig und weifs, durch Bildung einer Menge von kleinen Sprüngen (Varrentrapp).

Die reine Cholsäure ist farblos, durchsichtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, die Lösungen röthen Lackmus, zersetzen kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen; bei raschem Verdampfen hinterlassen sie einen harzartigen Rückstand; sie ist nicht flüchtig, brennt mit rufsender Flamme unter Hinterlassung eines kohleartigen Rückstandes, schmeckt sehr bitter, aber der Galle nicht ähnlich.

Das cholsaure Kali und Natron ist in Wasser und Alkohol löslich und trocknet zu gummiähnlichen Massen ein. Das cholsaure Silberoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalk und Barytsalz sollen nach Demarçay unlöslich seyn. — Wird die wässrige Lösung der alkalischen Salze nur einigermafsen verdünnt, so erhält man durch die Lösungen von Baryt, Kalk, Silberoxyd darin keine Niederschläge, in ganz concentrirten Lösungen scheidet sich cholsaures Silberoxyd gallertartig aus und kann selbst mit kaltem Wasser kaum seiner Löslichkeit halber ausgewaschen werden; an dem Lichte, selbst unter der Luftpumpe, wird es braun; versucht man es in der Wärme zu trocknen, so wird es zersetzt (Varrentrapp). Alle Salze der Cholsäure zersetzen sich sehr leicht in saure und basische Salze. V.

Chondrin, Knorpelleim, von J. Müller zuerst unterschieden, ist ein dem Leim sehr ähnlicher Stoff, welcher durch lange anhaltendes Kochen mit Wasser aus allen nicht verknöchernden, mit Knorpelkörperchen versehenen Knorpeln, aus Knochen vor ihrer Ossification, aus den krankhaft verknöcherten Knorpeln, den Hautknochen und der Cornea des Auges gewonnen wird. Man bereitet das Chondrin am besten aus den Rippenknorpeln von Menschen oder Thieren, indem man diese von allem anhängenden Zellgewebe, der sie überziehenden Knorpelhaut u. s. f. reinigt, zerschneidet, mit Wasser auswäscht und dann 12 bis 24 Stunden lang mit Wasser kocht. Das Decoct enthält Chondrin aufgelöst, welches man, um es noch reiner zu erhalten, durch Alkohol fällen und dann in kochendem Wasser wieder auflösen kann.

Das trockene Chondrin gleicht in seinen Eigenschaften ganz dem trocknen Leim; es bildet eine halbdurchsichtige, ins Gelbliche oder Bräunliche spielende Masse, die sehr spröde und elastisch ist, schmilzt in der Wärme und verbrennt bei weiterer Erhöhung der Temperatur, wobei es den eigenthümlichen Geruch verbrennender stickstoffhaltiger Körper entwickelt. In Alkohol und Aether ist das trockene Chondrin wenig oder nicht löslich; in kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in kochendem Wasser löst es sich allmälig zu einer klaren, farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten gelatinirt, ganz so wie eine Leimlösung. Die Gallerte erscheint unter dem Mikroskop vollkommen amorph.

In der concentrirten wässrigen Lösung des Chondrins entsteht durch ein Minimum einer Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure) ein Niederschlag, der durch Zusatz von mehr Säure wieder aufgelöst wird. Schweflige Säure, frisch bereitete Pyrophosphorsäure, Arseniksäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure geben Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflösen. Auch ein Strom von kohlensaurem Gas schlägt das Chondrin aus einer verdünnten Auflösung nieder (Vogel, jun.). Alkalien bewirken keine Fällung. Durch Alkohol wird es aus seiner Auflösung gefällt. Durch neutrales und basisch essigsaures Blei, so wie durch Zinnchlorür entstehen in derselben bleibende Niederschläge; durch Platinchlorid, salpetersaures Silber, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupfer, Alaun und salpetersaures Quecksilberoxydul entstehen gleichfalls Niederschläge, die sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflösen.

Nach der Analyse von Mulder besteht das Chondrin aus:

		Berechnet.	Gefunden.
16 At.	Kohlenstoff . . .	50,14 . .	50,607
26 »	Wasserstoff . . .	6,65 . .	6,578
4 »	Stickstoff	14,52 . .	14,437
7 »	Sauerstoff	28,69 . .	28,378.

Hierbei sind abgerechnet 4,09 Proc. phosphorsaurer Kalk, der beim Verbrennen des Chondrins zurückbleibt, und eine kleine Menge Schwefel, die 0,38 von einem Procent im schwefelhaltigen Chondrin ausmacht. Dieser Schwefelgehalt beträgt nahe 1 Atom auf 20 At. Chondrin. Phosphor ist darin nicht enthalten. Hiermit stimmen die Analysen von Scheerer nicht ganz überein; nach ihnen hat das Chondrin folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		Berechnet.
48 At.	Kohlenstoff . .	50,745
80 »	Wasserstoff . . .	6,904
12 »	Stickstoff . . .	14,692
20 »	Sauerstoff . . .	27,659

wozu noch bei dem Chondrin der Cornea 1,6, bei dem des Rippenknorpel 6,6 Proc. Asche, welche nach dem Verbrennen zurückbleibt, gerechnet werden muss.

Bei Analysen erkennt man das Chondrin an den Eigenschaften der Leimarten überhaupt, namentlich daran, dass es in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlöslich, sich in heifsem Wasser löst und dass diese heifs gesättigte Auflösung beim Erkalten eine Gallerte bildet. Vom gewöhnlichen Leim unterscheidet es sich durch ein etwas verschiedenes Verhalten seiner wässerigen Auflösung gegen Reagentien. Eine Leimlösung wird durch Säuren nicht gefällt, eben so wenig durch neutrales und basisch essigsaures Blei, während alle diese Reagentien mit einer Chondrinlösung Niederschläge geben. Schwieriger ist seine Unterscheidung von einer andern Leimart, dem Leim des elastischen Gewebes. Die einzigen Unterscheidungsmerkmale sind die, dass eine Lösung des letztern durch Quecksilberchlorid gefällt wird, eine Chondrinlösung nicht, und dass die in einer Chondrinlösung durch Platinchlorid, Alaun und salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkten Niederschläge durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst werden, die in einer Lösung von Leim des elastischen Gewebes bewirkten dagegen nicht aufgelöst werden. *VI.*

Chondrodit, Brucit, ein gelbes oder graues, meistens körnig in Kalkspath eingewachsenes Mineral, dessen Hauptfundorte Nordamerika, Finnland und der Vesuv sind. Sein specif. Gew. ist = 3,14 bis 3,2. Die Zusammensetzung wird nach meinen Versuchen durch $MgFl_2 + 2(3MgO . SiO_3)$ ausgedrückt. *R.*

Chonikrit, ein dichtes, weifses Fossil von Elba, wenig durchscheinend, von 2,91 specif. Gew., dessen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und Wasser sind. *R.*

Chrom. (*Chromium*). Metall.

Zeichen: Cr. — Atomgewicht: 351,819.

Zusammensetzung der wichtigsten Chromverbindungen:

	Formel.	Atomgewicht.	Metall.	Metalloid.
Chromchlorür . . .	Cr_2Cl_6	2031,59	34,63	65,37
Chromchlorid . . .	$CrCl_6$	1679,77	20,94	79,06
Chromoxyd	Cr_2O_3	1003,63	70,11	29,89
Chromsäure	CrO_3	651,81	53,97	46,03
Chromsaures Chromchlorid	$2CrO_3 + CrCl_6$	2983,40	35,37	Cl. 44,51 O. 20,12
Chromfluorür . . .	Cr_2Fl_6	1405,03	50,08	49,92
Chromfluorid	$CrFl_6$	1053,22	33,40	66,60
Chromsulfür	Cr_2S_3	1307,13	53,83	46,17

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin in dem Rothbleierz entdeckt, das aus Chromsäure und Bleioxyd besteht. Es findet sich ferner als Chromoxyd im Chromeisenstein, der mächtige Lager bildet. In kleiner Menge macht das Chromoxyd den färbenden Bestandtheil mehrer

Mineralien, wie des Smaragdes, des grünen Serpentins u. a. aus. Das Metall hat seinen Namen von χρωμα (Farbe) erhalten, weil die meisten seiner Verbindungen durch schöne und lebhafte Färbung sich auszeichnen.

Das Chrom wird gewöhnlich durch Reduction seiner Oxyde dargestellt. Wenn Chromoxyd mit Kohlenpulver gemischt und im Tiegel heftig geglüht wird, so erhält man das Chrom als eine poröse, weifsgraue Masse, welche sich nicht zusammenschmelzen lässt. Wird Chromoxyd in einem Kohlentiegel anhaltend dem stärksten Gebläsefeuer ausgesetzt, so wird der mit Kohle in Berührung befindliche Theil desselben zu einer graugelben, metallglänzenden, körnigen Kruste von Chrommetall reducirt, die von dem inwendigen, angesetzten Oxyd abgenommen werden kann. Gepulvertes zweifach-chromsaures Kali, mit etwas Zucker detonirt und dann auf gleiche Weise im Kohlentiegel erhitzt, erhält einen porösen, metallischen, silberweifsen Ueberzug. Der inwendige, grüngefärbte Theil ist Chromoxyd und Kali.

Das braune oder schwarze Pulver, das durch Zersetzung der Chloride des Chroms mittelst Ammoniak unterhalb der Glühhitze erhalten wird, und für metallisches Chrom angesehen wurde, ist eine Verbindung desselben mit Stickstoff. (S. Chromstickstoff.)

Das Chrom ist sehr spröde und ausgezeichnet schwer schmelzbar. Sein specif. Gew. ist 5,9. Wenn es vollkommen eisenfrei ist, wird es nicht vom Magnet gezogen. Es ist ein Leiter der Elektricität. An der Luft und im Wasser bleibt es unverändert. In der Glühhitze zerlegt es mit Leichtigkeit den Wasserdampf.

Mit Sauerstoff bildet das Chrom ein Oxyd und eine Säure und eine Verbindung dieser beiden wird unter den Namen braunes Chromoxyd von Einigen als besondere Oxydationsstufe angesehen.

Von Salzäure und Schwefelsäure wird das Chrom nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser verwandeln es nur sehr langsam in grünes und braunes Oxyd; von Fluorwasserstoffsäure wird es rasch, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst.

Mit Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefel bildet das Chrom Verbindungen, die seinen Oxyden entsprechen. Eine Verbindung desselben mit Phosphor wird durch Glühen des phosphorsauren Chromoxyds in einem Kohlentiegel vor dem Gebläse erhalten und bildet eine zusammengesinterte, wenig zusammenhängende Masse, von geringem Glanze, welche die Elektricität leitet. Unlöslich in Säuren und Fluorwasserstoffsäure wird diese Verbindung kaum von Königswasser angegriffen. Kalihydrat zersetzt dieselbe erst in der Glühhitze unter Entwickelung eines sich entzündenden und mit gelber Flamme, ohne Phosphorgeruch, brennenden Gases. Der Rückstand enthält chromsaures Kali. Das Phosphorchrom wird in der äufsern Löthrohrflamme nur schwierig oxydirt und von Flüssen beim Schmelzen nur äufserst langsam aufgenommen.

Verbindungen des Chroms mit Kohle, Bor oder Kiesel sind nicht bekannt. Ueber seine Legirung mit kohlehaltigem Eisen s. Chromstahl.

Von dem metallischen Chrom wird noch keine Anwendung gemacht; um so wichtiger aber sind durch ihre technischen Anwendungen mehre seiner Verbindungen geworden. Auf den Organismus wirken sie als Gifte, indessen hat man sie bis jetzt noch nicht als Arzneimittel anzuwenden versucht. *S.*

Chromalaun s. Chromoxydsalze u. schwefelsaures Chromoxydkali.

Chrom, Bestimmung desselben, qualitativ und quantitativ. Das Chrom ist meist entweder als Oxyd oder als Säure ein Bestandtheil chemischer Verbindungen.

Das Chromoxyd wird in unlöslichen Verbindungen, Mineralien, häufig schon an der eigenthümlichen grünen Farbe erkannt, welche dieselben besitzen, oder daran, dass eine Probe der Verbindung, vor dem Löthrohr mit Borax oder Phosphorsalz aufgelöst, dem Flusse eine schöne smaragdgrüne Farbe ertheilt. Die Perle behält diese Farbe sowohl in der innern als äufsern Flamme, und unterscheidet sich dadurch vom Kupferoxyd, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, das nur in der Reductionsflamme eine grüne Perle liefert. Ist jedoch das Chromoxyd nur in sehr geringer Menge vorhanden, so lässt sich seine Anwesenheit nicht immer durch das Löthrohr nachweisen. Alsdann wird eine feingepulverte Probe mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter geglüht. Das Chromoxyd ist jetzt in Chromsäure verwandelt, die an Kali gebunden eine blassgelbe Auflösung giebt. Der Zusatz einer Säure verändert die Farbe der Lösung in Roth, und salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt darin einen ziegelrothen Niederschlag, der getrocknet und geglüht sich in Sauerstoff, Quecksilber und rückständiges grünes Chromoxyd zerlegt.

Die Auflösungen der meisten Salze des Chromoxyds besitzen eine satt smaragdgrüne Farbe. Einige, wie der Chromalaun, deren Auflösung violett ist, ändern doch alsbald ihre Farbe bleibend in Grün, wenn sie erhitzt werden. Im durchfallenden Kerzenlicht erscheinen diese grünen Lösungen röthlich und dieser Dichroismus ist für die Chromoxydsalze sehr charakteristisch. Die sauren Auflösungen derselben werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Schwefelwasserstoffammoniak fällt aus den neutralen Lösungen Chromoxydhydrat. Kaustisches Kali bringt in den Lösungen der Chromoxydsalze einen hell graugrünen, bei Kerzenlicht violett erscheinenden Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit gröfster Leichtigkeit zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst. Bei anhaltendem Kochen wird dieselbe, indem sich das aufgelöste Chromoxyd vollständig abscheidet, farblos. — Kaustisches Ammoniak erzeugt eine Fällung von Oxydhydrat, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit tief rubinrother Farbe in der Kälte allmählig auflöst. Kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak fällen ebenfalls Oxydhydrat, der Niederschlag ist in der Kälte im Ueberschusse der Fällungsmittel etwas löslich, die von demselben abfiltrirten Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, beim Kochen schlägt sich daraus, ebenso wie aus der Lösung in kaustischem Ammoniak, jede Spur von Chromoxyd nieder. — Bei quantitativen Bestimmungen dient in der Regel Aetzammoniak als Fällungsmittel. Durch die Gegenwart nicht flüchtiger, organischer Substanzen, namentlich der Weinsteinsäure, in Chromoxydlösungen wird die Ausfällung des Oxydhydrats durch die Alkalien verhindert.

Bei der quantitativen Bestimmung des Chromoxyds wird der durch Ammoniak gefällte, sodann gewaschene und getrocknete Niederschlag mit Vorsicht in einem bedeckten Tiegel geglüht, damit durch die dabei plötzlich eintretende Feuererscheinung kein Verlust entsteht. Von den Oxy-

den des Bleis, Zinns, Antimons, Cadmiums, Quecksilbers, Kupfers, Silbers und Platins, sodann von Arseniksäure und arseniger Säure, von telluriger und seleniger Säure lässt sich das Chromoxyd leicht durch Schwefelwasserstoff trennen. Ebenso von Selensäure, wenn diese vorher durch Kochen der Auflösung mit Salzsäure zu seleniger Säure reducirt wird. Wenn das Chromoxyd mit den Oxyden von Zink, Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen oder mit Kalk, Strontian oder Bittererde in Verbindungen enthalten ist, so muss seiner Bestimmung die Verwandlung in Chromsäure vorausgehen. Diese geschieht, indem man einen gewogenen Theil der Verbindung höchst fein gepulvert mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter im Platintiegel anhaltend schmilzt. Es lässt sich jetzt das entstandene chromsaure Kali in Wasser auflösen, während die Oxyde und Erden ungelöst zurückbleiben. Die Auflösung des chromsauren Kalis wird mit überschüssiger Salzsäure und etwas Alkohol versetzt und durch Erhitzen reducirt, und dann das Chromoxyd durch Ammoniak bestimmt, wie oben gezeigt wurde.

Der Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, wird durch das Glühen mit Kali und Salpeter nur äufserst langsam und schwierig zerlegt, so dass bei Analysen in der Regel ein Theil dieses Minerals unzersetzt bleibt. In diesem Falle behandelt man die geglühte Masse zuerst mit Wasser, welches chromsaures Kali, Kali und Salpeter entfernt, sodann mit Salzsäure, welche das entstandene Eisenoxyd auflöst. Der Rückstand ist unaufgeschlossener Chromeisenstein, dessen Gewicht von dem des in Untersuchung genommenen abgezogen wird. Am besten und vollständigsten jedoch schliefst man den Chromeisenstein durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auf (H. Rose). Von dem Baryt wird Chromoxyd in Auflösungen leicht durch Schwefelsäure getrennt. Thonerde, die durch Ammoniak zugleich mit Chromoxyd gefällt wurde, entfernt man durch anhaltendes Kochen des Niederschlags mit Kali, welches die Thonerde auflöst. Ganz vollständig kann das Chromoxyd von der Thonerde jedoch nur durch Verwandlung des Oxyds in Säure, wie oben gezeigt wurde, getrennt werden. Von der Phosphorsäure wird das Chromoxyd geschieden, indem man es auf bekannte Weise in Säure verwandelt und die Auflösung der geglühten Masse durch Chlorcalcium fällt. Die Menge der Phosphorsäure wird auf die gewöhnliche Weise aus dem Niederschlag bestimmt. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure müssen, wenn sie vom Chromoxyd getrennt werden sollen, zuvor in Phosphorsäure übergeführt werden. Von den kieselsauren Verbindungen, die in Salzsäure löslich sind, lässt sich das Chromoxyd dadurch trennen, dass man die zur Trockne verdampfte Auflösung mit Salzsäure behandelt, wobei die Kieselerde in unlöslichem Zustande zurückbleibt. In unlöslichen Kieselsäureverbindungen wird das Chromoxyd durch Glühen mit kohlensaurem Kali in Chromsäure verwandelt. Nach dem Auflösen in Wasser wird die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol zu Oxyd reducirt und dieses nun, wie oben, von der Kieselsäure getrennt.

Das Erkennen der Chromsäure in ihren Verbindungen bietet meist nur geringe Schwierigkeiten dar. Ihre Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind meist unlöslich und von gelber oder rother Farbe. Vor dem Löthrohre verhalten sie sich (indem die Säure reducirt wird), wie die Verbindungen des Chromoxyds. Mit etwas Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure in einem weifsen Probierröhrchen erhitzt, geben

alle Verbindungen der Chromsäure ein blutrothes Gas, das sich zu einer aus chromsaurem Chromchlorid bestehenden Flüssigkeit verdichtet. Die neutralen chromsauren Salze der Alkalien haben eine gelbe Farbe, die bei Auflösungen durch Zusatz einer Säure in Roth übergeht, indem saures chromsaures Alkali entsteht. Schwefelwasserstoff verwandelt ihre gelbe Farbe in Grün, indem er die Säure in Oxyd zurückführt. Salzsäure, mit einem chromsauren Salze erwärmt, entwickelt daraus Chlor, indem die Flüssigkeit von reducirtem Chromoxyd grün gefärbt wird. Ein Zusatz von Alkohol beschleunigt sehr diese Reduction, indem gleichzeitig die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor entstehen.

Die Bestimmung der Chromsäure aus ihren löslichen Verbindungen mit den Alkalien kann durch Fällung derselben mit Chlorbarium, salpetersaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen. Ein genaueres Resultat wird jedoch erhalten, wenn die Chromsäure zu Oxyd reducirt und als solches, wie oben, bestimmt wird. In manchen Fällen, namentlich bei sehr verdünnten Flüssigkeiten, ist es vortheilhaft, die Reduction durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen. Wegen der Leichtigkeit, womit die Chromsäure in das Oxyd verwandelt werden kann, sind alle bei der Trennung des Chromoxyds von anderen Körpern angeführten Methoden auch auf die Abscheidung der Chromsäure anzuwenden.

Ist die Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit Salzsäure und starkem Alkohol, wodurch Chromchlorür entsteht, welches gelöst bleibt, während Chlorblei sich ausscheidet, welches mit Alkohol gewaschen und bestimmt wird. Auf diese Weise untersucht man sowohl das als Rothbleierz, als auch das im Handel vorkommende chromsaure Bleioxyd.

Von der Schwefelsäure trennt man die Chromsäure, indem letztere zu Oxyd reducirt und dann die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird. *S.*

Chrombromür. (Chrombromid. *Brometum chromicum* Berz. $Cr_2 Br_6$). Grüne, in Wasser lösliche Verbindung, welche entsteht, wenn Chromoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure gelöst wird. Die dem Chromchlorid ($Cr Cl_6$) entsprechende Bromverbindung kann nach Rose's Versuchen nicht dargestellt werden. *S.*

Chromchloride. Von den Verbindungen des Chroms mit Chlor ist allein das Chromchlorür (Cr_2Cl_6) für sich dargestellt worden. Das Chromchlorid ($CrCl_6$) kennt man nur in Verbindungen (*s.* chromsaures Chromchlorid). Als ein eigenthümliches Chlorid ist jedoch auch die Auflösung des braunen Chromoxyds (*s.* Chromoxyde) in Salzsäure betrachtet worden, welches Berzelius Chromsuperchlorür ($CrCl_4$) nennt. Diese Auflösung, welche wohl eher als eine Verbindung von Chromchlorür mit dem Chlorid anzusehen seyn möchte, hat eine rothe Farbe und verwandelt sich beim Erhitzen unter Chlorentwickelung in grünes Chromchlorür.

Das Chromchlorür, Cr_2Cl_6 (Chromchlorid, *Chloretum chromicum* nach Berz.), bildet, wie das Chromoxyd, zwei verschiedene Modificationen, wovon die eine in Wasser löslich, die andere unlöslich ist. Das auflösliche Chromchlorür erhält man, wenn die grüne Lösung des Chromoxyds in Salzsäure zur Trockne verdampft und die rückständige dunkelgrüne Masse über 160° erhitzt wird. Indem dieselbe nun Wasser

abgiebt, bläht sie sich aufserordentlich auf und verwandelt sich in pfirsichblüthrothe Blättchen. Dieses Chromchlorür enthält jedoch fast immer, in Folge theilweise eintretender Zersetzung, etwas Oxyd. An der Luft geglüht, verwandelt es sich vollständig in grünes Chromoxyd. Das auflösliche Chromchlorür nimmt Feuchtigkeit aus der Luft auf und zerfliefst leicht zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entweicht daraus, unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd, alles Chlor als Salzsäure. Durch Alkalien wird das Chromchlorür zersetzt und Chromoxyd abgeschieden. Beim Glühen dieses auflöslichen Chromoxyds in Chlorgas verwandelt es sich, ohne Farbenänderung, in die zweite, in Wasser unlösliche Modification.

Das unlösliche Chromchlorür erhält man ausgezeichnet schön, wenn man Schwefelchrom in Chlorgas erhitzt, oder wenn man ein vollkommen trockenes Gemenge von Chromoxyd mit Kohlenpulver in einem Strom von Chlorgas glüht. Es verändert sich an der Luft gar nicht und verliert beim Trocknen alle Feuchtigkeit. Reibt man die glänzenden, pfirsichblüthrothen, glimmerartigen Blättchen mit etwas Wasser, so zertheilen sie sich wie Talk oder Musivgold.

Von Schwefelsäure, sowohl verdünnter, wie concentrirter und wasserfreier, wird dieses unlösliche Chromchlorür nicht zersetzt. Von wässrigem Ammoniak wird es gar nicht, von kohlensaurem Kali und Natron und von Aetzkali wird es beim Kochen nur schwierig angegriffen. An der Luft geglüht, verwandelt es sich unter Chlorentwickelung in ausgezeichnet schönes, grünes Chromoxyd.

Mit Wasser fein zerrieben, scheint das unlösliche Chromchlorür, jedoch nur aufserordentlich langsam, in die lösliche Modification überzugehen, indem die Flüssigkeit allmälig eine grüne Färbung annimmt. Dieses Verhalten wird eine technische Anwendung dieser durch Farbe und Glanz ausgezeichnet schönen Verbindung nicht zulassen.

Ein blaues Chromchlorür erhält man, nach Berlin, auf nassem Wege, wenn chromsaures Bleioxyd ohne Erwärmung durch Salzsäure und Alkohol zersetzt wird. Im Kochen wird es grün. *S.*

Chromeisenstein. Dieses für die Darstellung von Chromverbindungen wichtige Mineral findet sich zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt, am häufigsten jedoch derb, von körniger Zusammensetzung, schwarzer Farbe und einem specif. Gew. = 4,5. Von Säuren wird er nicht angegriffen, am leichtesten wird er durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Alkali aufgeschlossen. Er findet sich in gröfseren Lagern oder kleineren Massen im Serpentin und anderen talkerdereichen Gebirgsarten, z. B. in Steyermark, Mähren, den Shetland-Inseln, Norwegen und Nordamerika.

Der Chromeisenstein, zur Gruppe der spinellartigen Fossilien ($RO \cdot R_2O_3$) gehörig, ist Chromoxyd-Eisenoxydul, $FeO \cdot Cr_2O_3$, worin das erste Glied der Formel nicht selten theilweise durch MgO, das letztere durch Fe_2O_3 oder Al_2O_3 ersetzt ist. *R.*

Chromerze. Nur wenige Mineralien enthalten Chrom als wesentlichen Bestandtheil, und zwar stets im oxydirten Zustande.

I.) Mineralien, welche Chromoxyd enthalten:

Chromeisenstein	$FeO \cdot Cr_2O_3$,
Chromocker .	
Wolchonskoit	. . . $(Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3), SiO_3$, aq.
Miloschin . .	

Digitized by Google

Aufserdem hat man Chromoxyd in geringer Menge in folgenden gefunden: Nephrit, Olivin, Smaragd, Meteoreisen und Meteorstein, Pyrop, Pyrosklerith, Serpentin, Schillerspath, Chlorit, Spinell von Ceylon, Titaneisen, Bohnenerz u. s. w.

II.) Mineralien, welche Chromsäure enthalten:

Rothbleierz . . . . . $PbO . CrO_3$,
Melanochroit . . . . $3\,PbO . 2\,CrO_3$,
Vauquelinit . . . . . $3\,CuO . 2\,CrO_3 + 2\,(3\,PbO . 2\,CrO_3)$.

Aufserdem enthalten einige Grünbleierze (z. B. von Beresow) und Gelbbleierze (z. B. das von Pamplona in Südamerika, dessen Hauptbestandtheil $3\,PbO . MO_3$ seyn soll) kleine Mengen chromsaures Bleioxyd. *R.*

Chromfluoride. Das Chrom verbindet sich mit dem Fluor in zwei Verhältnissen und bildet damit ein Fluorür und ein Fluorid. Chromsuperfluorür nennt Berzelius die Auflösung des braunen Chromoxyds (s. Chromoxyde) in Fluorwasserstoffsäure. Dieselbe ist roth und giebt beim Eintrocknen ein rosenrothes Salz, das unverändert vom Wasser wieder aufgelöst und von Ammoniak mit brauner Farbe gefällt wird.

Chromfluorür (*Fluoretum chromicum*; Chromfluorid, Berz.), Cr_2Fl_6, entsteht beim Auflösen des Chromoxyds in Fluorwasserstoffsäure. Beim Abdampfen bleibt eine grüne krystallinische Salzmasse, die sich ohne Rückstand wieder in Wasser löst.

Die Doppelfluoride von Chrom mit Kalium, Natrium und Ammonium sind grüne, schwer lösliche Verbindungen.

Chromfluorid (*Fluoridum chromicum*; Chromsuperfluorid, Berz.), $CrFl_6$. Diese von Unverdorben entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man 4 Thle. geglühtes chromsaures Bleioxyd mit 3 Thln. reinem, kieselfreiem und zuvor geglühtem Flussspathpulver und mit 5 Thln. rauchender (oder durch Kochen möglichst entwässerter) Schwefelsäure vermischt und in einem Destillirapparate von Blei oder Platin gelinde erwärmt. Es entwickelt sich ein rothes Gas, welches, durch eine stark abgekühlte Röhre von Blei geleitet, sich zu einer blutrothen, stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet, die in wenig erhöheter Temperatur wieder gasförmig wird. Es ist schwierig, die Eigenschaften des Chromfluoridgases zu studiren, da es ohne Zersetzung nur in undurchsichtigen Metallgefäfsen aufgefangen werden kann. Glascylinder, die inwendig mit Harz überzogen sind, widerstehen jedoch einige Zeitlang der zersetzenden Einwirkung des Fluors. Man hat auf diese Weise das Verhalten des Chromfluorids gegen Ammoniakgas beobachtet. Es wird von diesem mit einer kleinen Explosion zersetzt, allein es ist ungewiss, ob die dabei ausgeschiedene graue Masse ein Doppelfluorid des Chroms und Ammoniums ist. Vielleicht ist dieselbe eine Verbindung von Chrom mit Stickstoff.

Das rothe Chromfluoridgas bildet in der Luft einen dicken Rauch, der an den Rändern orangegelb erscheint, was von Chromsäure herrührt, die durch die Feuchtigkeit der Luft niedergeschlagen wird. Die Leichtigkeit, womit das Chromfluorid, in Berührung mit Wasser, sich in Chromsäure und flüchtige Fluorwasserstoffsäure zersetzt, bietet das beste Mittel zur Darstellung der reinen Chromsäure dar.

Bei Operationen mit dem Chromfluorid muss man das Einathmen dieses Gases zu vermeiden suchen, da es hartnäckigen Husten und Brennen in der Luftröhre hervorrufen kann. *S.*

Chromgelb s. chromsaures Bleioxyd.

Chromgrün s. Chromoxyd und chromsaures Bleioxyd.

Chromjodid (CrJ_6) ist wahrscheinlich in dem Producte enthalten, welches Giraud erhielt, als er 33 Thle. chromsaures Kali und 165 Jodkalium mit 70 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte übergoss. Unter lebhafter Wärmeentwickelung entstanden schwere granatrothe Dämpfe, die sich zu einer schweren, tief granatrothen, ölartigen Flüssigkeit verdichteten. Dieselbe verwandelt sich bei ungefähr 130° wieder in Dampf, sie raucht an feuchter Luft, zerstört organische Körper, färbt Holz und Papier schwarz, die Haut tief braunroth. Mit Wasser zerlegt sich das Destillat in Chromsäure und Jodwasserstoffsäure, was für die oben angegebene Zusammensetzung spricht. Analytisch ist dieselbe jedoch nicht erwiesen worden, da die Verbindung nicht frei von mit übergehendem Jod und anhängender Schwefelsäure erhalten werden konnte (*Lond. u. Edinb. phil. Mag.* 1838. *Apr. S.* 321). *S.*

Chromjodür ist nicht bekannt.

Chromocker, ein grünes, dichtes oder erdiges Fossil, im Wesentlichen, wie es scheint, ein Zweidrittelsilicat von Thonerde, Chrom- und Eisenoxyd, theils mit, theils ohne Wasser. Es begleitet theils den Chromeisenstein, theils ist es ein zufälliger Gemengtheil mancher Porphyre. *R.*

Chromocyan. — In den von Böckmann entdeckten Doppelverbindungen des Cyans mit Chrom, die den Ferridcyanverbindungen entsprechen, nehmen wir an, dass, wie in diesen letzteren, ein zusammengesetztes Radikal enthalten sey, welches sich mit 3 Aeq. Wasserstoff zu einer dreibasischen Säure, der Chromocyanwasserstoffsäure vereinigt. — Die bis jetzt bekannten und untersuchten Verbindungen dieses Radikals sind folgende, wobei 1 At. des Radikals durch $Cy_{12}Cr_2$ ausgedrückt wird:

Chromocyan	$Cy_{12}Cr_2$.
Chromocyanwasserstoffsäure .	$Cy_{12}Cr_2 + 6$ H.
Chromocyankalium	$Cy_{12}Cr_2 + 3$ K.
Chromocyanammonium . . .	$Cy_{12}Cr_2 + 3\ N_2H_8$.
Chromocyanblei	$Cy_{12}Cr_2 + 3$ Pb.
Chromocyansilber	$Cy_{12}Cr_2 + 3$ Ag.

Nach dieser Vorstellungsweise werden die 6 At. Wasserstoff der Chromocyanwasserstoffsäure beim Zusammenbringen mit Metalloxyden durch 3 At. Metall ersetzt. Es lässt sich auch annehmen, dass die Chromocyanwasserstoffsäure eine Verbindung der dem Chromoxyd, Cr_2O_3, entsprechenden Cyanstufe, Cr_2Cy_6, mit 3 Aeq. Blausäure sei. *Wl.*

Chromocyankalium, Chromcyanidkalium. — Formel: $Cy_{12}Cr_2 + 3\ K = 3\ K\ Cy_2 + Cr_2Cy_6$. — Von Böckmann entdeckt.

Diese, ihrer Zusammensetzung nach dem Ferridcyankalium entsprechende Verbindung erhält man, wenn frisch gefälltes Chromoxydhydrat mit Kalilauge gemischt, Blausäure im Ueberschuss zugesetzt und gelinde erwärmt wird, wo sich das Chromoxyd nach und nach auflöst. Die braungefärbte Auflösung setzt das Salz beim Verdunsten an freier Luft in deutlichen Krystallen ab.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Chromocyankalium ist von

weingelber Farbe; es hat dieselbe Form wie das entsprechende Eisen- und Kobaltsalz; es ist wasserfrei. Die wässrige Auflösung kann man (wenn das Salz einmal gebildet ist) kochen, ohne dass es zersetzt wird; ebensowenig geschieht dies durch verdünnte Säuren.

Beim Vermischen einer wässrigen Auflösung von Chromocyankalium mit essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd entsteht die entsprechende Blei- oder Silber-Verbindung. Beide sind unlöslich in Wasser, das Bleisalz ist weifs, das Silbersalz beim Fällen gelb; beim Trocknen wird es blassroth.

Durch Zersetzung des in Wasser zertheilten Blei- oder Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhält man die Chromocyanwasserstoffsäure; sie lässt sich in gelinder Wärme concentriren, beim Kochen wird sie zersetzt, indem Blausäure entweicht und Chromoxyd niederfällt. Versetzt man die Säure mit Aetzkali, so erhält man das ursprüngliche Salz wieder mit allen seinen Eigenschaften. Auf dieselbe Weise lässt sich auch das Ammoniaksalz darstellen, welches eine der Kaliumverbindung gleiche Krystallform hat. *Wl.*

Chromoxyd. Das Chrom verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen und bildet damit ein Oxyd und eine Säure. Auch wird eine Verbindung dieser beiden, unter dem Namen des braunen Chromoxyds oder des Chromsuperoxyds, als besondere Oxydationsstufe beschrieben. Siehe weiter unten: chromsaures Chromoxyd.

Das Chromoxyd, Cr_2O_3 (*Oxydum chromicum;* Chromgrün), wird krystallisirt erhalten, wenn man die Dämpfe des chromsauren Chromchlorids, das man in einer kleinen Retorte erwärmt, langsam durch eine schwach glühende Glasröhre leitet. Die Verbindung zerfällt in Chlor, Sauerstoffgas und Chromoxyd, welches als krystallinischer Ueberzug die Röhre bedeckt. Man findet darin gröfsere wohlausgebildete, regelmäfsige Krystalle, die isomorph sind mit den Oxyden des Eisens, des Mangans und mit der Thonerde, und welche die Härte des Corunds besitzen, so dass sie Glas schneiden. Sie haben ein spec. Gewicht von 5, eine schwarze Farbe und einen sehr starken Glanz. Zerrieben liefert das krystallisirte Chromoxyd ein grünes Pulver. Diese Methode ist von Wr. entdeckt worden.

Es giebt noch viele Darstellungsweisen des Chromoxyds, welche es in verschiedenen Zuständen der Vertheilung liefern, daher es verschiedene Abstufungen der grünen Farbe zeigt, worauf bei seiner technischen Anwendung Rücksicht zu nehmen ist. Durch Erhitzen des chromsauren Quecksilberoxyduls in einem Destillirapparat erhält man, indem Quecksilberdämpfe und Sauerstoff entweichen, als Rückstand Chromoxyd von vorzüglich schöner Färbung, das besonders für die Zwecke der Malerei geeignet ist. Auch das Chromchlorür liefert, an der Luft erhitzt, unter Entwickelung von Chlor, ein sehr schönes Oxyd. Wohlfeiler liefern die folgenden Methoden das Chromoxyd: 1 Thl. feingepulvertes saures, chromsaures Kali wird mit 1½ Salmiak und 1 Thl. kohlensaurem Kali innig vermischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht. Hierbei entstehen chromsaures Ammoniak und Chlorkalium. Ersteres zersetzt sich beim Glühen in Stickstoff, Wasser und Chromoxyd, welches letztere man durch Auswaschen des Chlorkaliums erhält; oder man stellt das Chromoxyd aus seinem Hydrat dar, welches man durch Vermischen der sieden-

den Auflösungen von chromsaurem Kali und von fünffach-Schwefelkalium darstellen kann. Auf Kosten der Chromsäure entsteht Schwefelsäure, welche sich mit dem Kali verbindet und Chromoxydhydrat scheidet sich ab. Noch billiger ist folgendes Verfahren: Chromeisenstein wird mit Salpeter geglüht und die durch Auflösung der Masse erhaltene, stark alkalische Flüssigkeit filtrirt und mit Schwefel gekocht, wodurch fünffach-Schwefelkalium entsteht, welches, wie oben, Chromoxydhydrat niederschlägt. Durch gelindes Glühen des Hydrats erhält man ein Oxyd von dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe, welches sich langsam, aber vollständig in Säuren auflöst.

Wenn das durch gelindes Erhitzen aus dem Hydrat dargestellte Chromoxyd in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt wird, so geräth es, bei einer gewissen Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand. Diese Feuererscheinung scheint nach H. Rose's Versuchen von keiner bedeutenden Temperaturerhöhung begleitet zu seyn, und er vermuthet, dass hier wie bei gewissen Phosphorescenzen eine starke Lichtentwickelung ohne beträchtliche Wärmeentbindung statthabe (*Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LII. p.* 596). Dabei geht bei Anwendung völlig trocknen Oxyds von dessen Gewicht nichts verloren, noch findet eine Zunahme desselben statt. Allein die Eigenschaften des Oxyds haben sich nach dem Glühen wesentlich geändert. Es hat jetzt eine hellere grüne Farbe erhalten und ist gänzlich unauflöslich in Säuren geworden. Erst nach längerer Digestion mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Glühen mit kaustischen oder salpetersauren Alkalien erlangt es wieder seine Löslichkeit in Säuren. Es zeigt hier ein der Zirkonerde und Titansäure ganz ähnliches Verhalten. Demzufolge bildet das Chromoxyd, in analoger Weise wie das Chromchlorür, in ungeglühtem und geglühtem Zustande zwei isomere Modificationen.

Das geglühte Chromoxyd ist unschmelzbar und so feuerbeständig, dass es selbst das Scharffeuer des Porcellanofens aushält. Es wird zur Darstellung von grünem Glase und Fluss (Strass), vorzüglich aber in der Porzellanmalerei, sowohl auf als unter der Glasur angewendet. In der Oelmalerei ist es als eine der dauerhaftesten Farben unter dem Namen Chromgrün bekannt.

Das Chromoxydhydrat wird durch Niederschlagen eines Chromoxydsalzes durch kaustisches Alkali erhalten. Der Niederschlag ist graugrün und löslich im Ueberschuss des Fällmittels. Beim Kochen fällt es jedoch vollständig aus dieser Auflösung. Ammoniak fällt Chromoxydhydrat, und löst in der Wärme kaum eine Spur desselben auf. Getrocknet nimmt das Hydrat eine mehr grüne Farbe an, welche beim Kerzenlicht röthlich erscheint. Es enthält nach Schrötter im bei 100° getrockneten Zustande 6 At. Wasser. Sein Verhalten beim Erhitzen ist oben beschrieben worden. *S.*

Chromoxydsalze. Das Chromoxyd zeigt in seinen Verbindungen mit Säuren eine grofse Aehnlichkeit mit denen des Eisenoxyds. Die Verbindungen des Chromoxyds mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Jod- und Borsäure sind in neutralen Flüssigkeiten unlöslich; die Lösungen in Schwefelsäure, Salpetersäure und in den vegetabilischen Säuren bilden grüngefärbte Flüssigkeiten, aus welchen man nur schwierig und unter besonderen Umständen wohl krystallisirte Salze erhält. Nach den von Schrötter bei der Untersuchung

Digitized by Google

des schwefelsauren Chromoxyds gemachten Beobachtungen (*s. Poggend. Ann. Bd. LIII. S.* 513.) darf angenommen werden, dass die Farbe aller, oder doch der meisten neutralen Chromoxydsalze die violette ist. Diese Farbe ist auch den Auflösungen derselben eigen, welche jedoch im durchfallenden gelben Lichte (Kerzenlicht) rubinroth erscheinen. Beim Erhitzen der violetten Auflösungen verändert sich ihre Farbe in Grün. Man war der Ansicht, dass hierbei das Chromoxyd in eine andere Modification übergehe, ähnlich wie es beim Erhitzen des Oxyds und des Chromchlorürs für sich geschieht, und dass die nun gebildeten grünen Salze gar nicht, oder doch nur mit Schwierigkeit, sich wieder in blaue zurückführen liefsen. Nach Schrötter's Versuchen wird jedoch diese Umwandlung einfach dadurch erklärt, dass die violetten Salze eine gewisse Anzahl von Wasseratomen enthalten, welche sie beim Erhitzen der Auflösungen abgeben, und dass die jetzt vorhandene Verbindung eine grüne Farbe annimmt und die Eigenschaft verliert, zu krystallisiren. Dieses Verhalten liefse sich der Verwandlung des blauen Kupferoxydhydrats in das schwarze Oxyd vergleichen, welche ebenfalls inmitten des siedenden Wassers geschehen kann. Nach einiger Zeit nimmt die grüne (gleichsam amorphe) Lösung des Chromoxydsalzes das ausgeschiedene Wasser wieder auf und stellt das blaue Salz her, welches durch Krystallisation wieder erhalten werden kann. In manchen Fällen geschieht diese Zurückkehr in den alten Zustand schon beim Wiedererkalten der Auflösung. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salze der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure.

In den neutralen Salzen des Chromoxyds verhält sich die Anzahl der Atome der Säure zu der der Base wie 3 : 1, weil für je ein Atom Sauerstoff des Oxyds, ein Atom Säure mit demselben sich verbindet. So ist z. B. die Zusammensetzung des neutralen, schwefelsauren Chromoxyds nach Schrötter: $Cr_2O_3 + 3SO_3$, wozu beim krystallisirten Salze noch 15 Atome Wasser gehören.

Von den Doppelsalzen des Chromoxyds sind die Verbindungen des genannten neutralen schwefelsauren Chromoxyds mit schwefelsauren Salzen die interessantesten. Sie sind Chromalaune genannt worden, weil ihre Zusammensetzung genau der des gewöhnlichen Alauns entspricht, und weil sie mit den entsprechenden Alaunen der Thonerde isomorph sind, so dass sie in allen Verhältnissen mit denselben zusammen krystallisiren können.

Thonerdealaun	$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24$ aq.
Chromkalialaun . . .	$Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24$ aq.
Chromnatronalaun . .	$Cr_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24$ aq.
Chromammoniakallaun .	$Cr_2O_3, 3SO_3 + N_2H_8O, SO_3 + 24$ aq.

Diese Doppelsalze werden erhalten, entweder indem man das neutrale schwefelsaure Chromoxyd mit Auflösungen von schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak vermischt, oder gewöhnlicher durch Reduction einer Auflösung von chromsaurem Kali, mittelst Alkohol bei niederer Temperatur und unter Zusatz der hinreichenden Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Aus dem durch Glühen dargestellten Chromoxyd lässt sich, wegen dessen Schwerlöslichkeit, das schwefelsaure Doppelsalz nur schwierig darstellen. Die Chromalaune krystallisiren in regulären Oktaëdern und dessen Combinationen. Die Krystalle und ihre Lösungen ha-

ben eine violettblaue, im durchfallenden Kerzenlicht rothe Farbe. Nach Schrötter's Beobachtungen verhalten sich diese Auflösungen beim Erhitzen, wie die des neutralen schwefelsauren Chromoxyds, sie verlieren eine Anzahl Wasseratome, indem die Flüssigkeit eine grüne Farbe erhält. Wird diese nun sogleich zur Krystallisation gebracht, so erhält man Krystalle von schwefelsaurem Kali, während (amorphes) schwefelsaures Chromoxyd aufgelöst bleibt. Wird aber die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen, so ändert sich ihre Farbe wieder in Violett und man erhält Krystalle des wiederhergestellten Alauns. Dass diese Farbenänderung auf Wasserverlust beruhe, bewies Schrötter am neutralen schwefelsauren Chromoxyd, dessen Lösung er durch absoluten Alkohol Wasser entzog, wodurch eine amorphe, grüne Lösung entstand, die später bei Wasserzusatz das blaue Salz wiederherstellte (s. schwefelsaures Chromoxydkali).

Das kleesaure Chromoxydkali (Cr_2O_3, $3C_2O_3$ + KO, C_2O_3 + 6 aq.), erhalten durch Erwärmen der Auflösung von 7 Thln. zweifach-chromsaurem Kali, 2 Thln. zweifach-kohlensaurem Kali und 2 Thln. Kleesäure in Wasser, wobei die Chromsäure durch die Kleesäure reducirt wird, — ist wegen seiner optischen Eigenschaften merkwürdig geworden. Seine Krystalle und Auflösung haben eine tief dunkelblaue, im durchfallenden Licht roth erscheinende Farbe. Beim Erhitzen färbt sich die Auflösung grün, allein beim Erkalten stellt sich die blaue Farbe wieder her.

Die Auflösungen sämmtlicher Chromoxydsalze haben einen widerwärtigen, zusammenziehenden Geschmack. Ihre medicinische Wirkung ist unermittelt. Von Alkalien werden sie mit grünlich-grauer, von Kaliumeisencyanür mit grüner und von Galläpfelaufguss mit brauner Farbe gefällt. Ueber das weitere Verhalten gegen Reagentien siehe: Bestimmung des Chroms. S.

Chromroth s. Chromsaures Bleioxyd und chromsaures Quecksilberoxydul.

Chromsäure (*Acidum chromicum*), CrO_3. Die Chromsäure findet sich mit Bleioxyd verbunden im sibirischen Rothbleierz. Auch mit Kupferoxyd kommt sie, jedoch selten, in Verbindung vor. Sie kann gebildet werden durch Oxydation des Chromoxyds, indem dasselbe mit Salpeter, oder unter Zutritt der Luft mit Alkalien geglüht wird.

Die Chromsäure erhält man, nach Fritzsche im krystallisirten Zustande, wenn man eine warme, concentrirte Auflösung von saurem chromsaurem Kali vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure mengt; bei zu viel Säure krystallisirt beim Erkalten auch saures schwefelsaures Kali heraus. Den schön carminrothen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag lässt man, nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit auf einem Trichter, dessen Röhre durch einen nicht ganz anschliefsenden, mit grobem Glaspulver bedeckten Glasstöpsel verschlossen ist, gut abtropfen und legt ihn zuletzt auf einem Ziegelstein unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, bis er trocken ist. Von noch anhängender Schwefelsäure befreit man ihn durch Umkrystallisiren.

Man kann die Chromsäure auch durch Zersetzung des Chromfluorids darstellen, indem man dieses Gas in etwas Wasser leitet, das in einem Platintiegel sich befindet. Es entsteht eine Auflösung von Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure, wovon die letz-

Digitized by Google

tere beim Eindampfen der Flüssigkeit sich verflüchtigt. Eine etwa bleibende Spur von Fluorwasserstoffsäure liefse sich leicht in Form von Fluorkieselgas entfernen, wenn man beim Abdampfen ein wenig zerstofsenen Quarz in den Tiegel bringt. Man erhält so die Chromsäure als einen schwarzen, nach dem Erkalten dunkelroth gefärbten amorphen Ueberzug. Wenn man aber den Platintiegel mit Wasser nur befeuchtet, und mit einem genässten Papiere bedeckt, so wird das hineingeleitete Chromfluorid in der feuchten Luft zersetzt und es entstehen feine nadelförmige Krystalle von reiner Chromsäure, die als zarte zinnoberrothe Vegetation bald den ganzen Tiegel erfüllen. Ihre Ausbildung ist jedoch nicht vollkommen genug zur Bestimmung der Krystallform. Dieses lockere Gewebe fällt leicht zusammen und indem die Säure aus der Luft Wasser anzieht, zerfliefst sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Auch lässt sich die Chromsäure, ähnlich der Chlorsäure, darstellen, wenn eine concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Die von dem schwer löslichen Kieselfluorkalium durch Absetzen (und nicht durch ein Filter, welches durch die Säure zerstört würde) getrennte Flüssigkeit wird im Platintiegel verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser hinterlässt sie noch eine kleine Menge von Kieselfluorkalium.

Die Auflösung der Chromsäure ist dunkelbraun, geruchlos und von saurem, dann zusammenziehendem, nicht metallischem Geschmacke. Sie ertheilt der Haut einen gelben, nur durch Alkali hinwegnehmbaren Fleck. Aus der bis zu einem gewissen Grade verdampften Auflösung schiefsen beim Erkalten hellrothe Krystalle von Chromsäure an. Wird die aus dem Chromfluorid erhaltene Chromsäure auf dem Platinblech erhitzt, so tritt die Zersetzung mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung ein, indem das entstandene Chromoxyd in die unlösliche Modification übergeht. Die in Wasser gelöste und eingetrocknete Säure zersetzt sich beim Erhitzen langsamer und ohne jene Erscheinung. Auch in Ammoniakgas zersetzt sich die Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Feuererscheinung.

Die wässrige Auflösung der Chromsäure wird unter Einfluss des Sonnenlichtes allmälig zersetzt. Noch schneller findet dieses bei der Auflösung derselben in Alkohol, namentlich beim Erwärmen statt. Es wird dabei Aether gebildet und graugrünes Oxydhydrat ausgeschieden. Wasserfreie Chromsäure wird mit absolutem Alkohol glühend unter Bildung von Aldehyd und Entflammung des Alkohols. Chromsäure mit Salzsäure vermischt wird reducirt, indem Chlor entweicht und eine Lösung von Chromchlorür bleibt. Ebenso wird die Chromsäure von den organischen Substanzen (namentlich Zucker, Kleesäure etc.) reducirt, und die Leichtigkeit, womit diese Säure ihren Sauerstoff abgiebt, macht sie zu einem für manche chemische Operationen sehr geschätzten Oxydationsmittel. Ueber Krystallform, Sättigungscapacität, medicinische und technische Anwendung der Chromsäure s. chromsaure Salze.

Früher hielt man den carminrothen Niederschlag, der beim Zusammenbringen von einem chromsauren Salz mit englischer Schwefelsäure entsteht, für eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure.

S.

Chromsäure, Verbindungen mit Chloriden. — Hierher gehören die von Peligot entdeckten Salze, so wie das chromsaure Chromchlorid.

Chromsaures Chlorkalium. — Man erhält diese Verbindung, wenn man eine wässrige Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Salzsäure einige Zeit im Sieden erhält, oder wenn man eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium mit chromsaurem Chromchlorid vermischt. Beim Erkalten der heifsen concentrirten Auflösung krystallisirt sie in rothen, durchsichtigen, nicht zerfliefslichen, geraden Prismen mit quadratischer Basis. Von reinem Wasser werden diese Krystalle zersetzt, indem sie weifs und trübe werden; aus der Auflösung schiefsen wieder Krystalle von saurem chromsaurem Kali an. In salzsäurehaltigem Wasser kann die Verbindung dagegen ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Nach der Analyse von Peligot enthält diese Verbindung auf 2 At. Chromsäure 1 At. Chlorkalium, KCl_2, 2 CrO_3. Sie kann auch als eine dem sauren chromsauren Kali correspondirende Verbindung von Kali mit Chromsäure und Chlorchromsäure betrachtet werden, wonach ihre Formel durch $KO + \left\{ \begin{matrix} CrO_2, O \\ CrO_2, Cl_2 \end{matrix} \right.$ ausgedrückt würde.

Analoge Verbindungen der Chromsäure erhielt Peligot auf dem nämlichen Wege mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Salmiak.

Chromsaures Chromchlorid, Chlorchromsäure (Chromsaures Chromsuperchlorid, Berz.), 2 CrO_3, $CrCl_6$. Von Berzelius entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 Thle. verknistertes Kochsalz mit 16,9 Thln. neutralem chromsauren Kali zusammengeschmolzen, und die nach dem Erkalten in Stücke zerschlagene Masse in einer tubulirten Retorte mit 30 Thln. concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure übergossen. Es tritt sogleich eine lebhafte Einwirkung ein, so dass in kurzer Zeit die dabei gebildete Verbindung, ohne Anwendung weiterer Wärme, in die wohl abgekühlte Vorlage überdestillirt. Beim spätern Erhitzen wird das Destillat leicht durch eine mit übergehende, Chromsäure und Schwefelsäure haltende Verbindung verunreinigt.

Das chromsaure Chromchlorid ist eine im auffallenden Lichte schwarze, beim Durchschein blutrothe, dünne Flüssigkeit, von 1,71 specif. Gew. Es ist sehr flüchtig und raucht an der Luft, wobei es einen Dampf verbreitet, der die Farbe der salpetrigen Säure hat. Sein Siedepunkt ist beständig bei 118°. Die Dichte seines Dampfes ist = 5,48, wonach jedes Atom der Verbindung 6 Vol. des Dampfes entspricht. Dieselbe greift das Quecksilber lebhaft an, wird von Schwefel zersetzt, und verpufft mit Phosphor. Mit Chlor scheint sie eine feste, nicht näher untersuchte Verbindung bilden zu können, die zuweilen bei der Darstellung erhalten wird; Jod wird davon aufgelöst. Mit Ammoniak verbindet sich das chromsaure Chromchlorid unter Lichtentwickelung, indem jede in das Chlorid tretende Blase von Ammoniakgas eine schöne Feuererscheinung veranlasst. In starken Alkohol gebracht veranlasst es eine heftige Einwirkung, der Entzündung und bei gröfserer Menge heftige Explosion folgen, wobei der brennende Alkohol mit Gewalt fortgeschleudert wird. Wenn man den Dampf des chromsauren Chlorids durch ein schwach glühendes Glasrohr leitet, so wird er zersetzt, indem krystallinisches Chromoxyd (s. d.) gebildet wird.

Nach der Analyse von Rose, die obiger Formel zu Grunde liegt, ist der beschriebene Körper eine Verbindung von 2 At. Chromsäure mit 1 At. Chromchlorid, daher zweifach chromsaures Chromchlorid und in sei-

Digitized by Google

ner Zusammensetzung ähnlich dem molybdänsauren Molybdänchlorid und dem wolframsauren Wolframchlorid. Er enthält die Elemente der Chromsäure, in welcher das dritte Atom Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor vertreten wäre, $2\,CrO_3 + CrCl_6 = 3\,(CrO_2 + Cl_2)$. Letztere Formel ist von Walter und Persoz für seine Constitution angenommen worden. Zur Unterstützung dieser Ansicht wird die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung und der Umstand angeführt, dass ein Chromchlorid ($CrCl_6$) für sich gar nicht dargestellt worden ist.

Chromsaures Chromjodid. Die oben als Chromjodid beschriebene, von Giraud dargestellte Flüssigkeit, ist möglicherweise eine dem doppelt-chromsauren Chromchlorid entsprechende Verbindung.

S.

Chromsaure Salze (*Chromates*). Die chromsauren Salze werden entweder durch directe Sättigung einer Base mit der Säure dargestellt, oder indem Chromoxyd mit einem Alkali und dessen salpetersaurem Salz geglüht wird, wodurch Chromsäure entsteht. Lösliche Verbindungen der Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle erhält man auch auf die Art, dass man ihr schwefelsaures Salz sehr lange Zeit in gelinder Wärme mit chromsaurem Baryt digerirt. Die unlöslichen Verbindungen der Chromsäure mit Metalloxyden und Erden werden durch doppelte Zersetzung einer Lösung von chromsaurem Alkali mit einem löslichen Salze jener Basen erhalten.

Zusammensetzung der wichtigeren chromsauren Salze.

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.
CrO_3, N_2H_8O	978,77	66,60	33,40
CrO_3, BaO	1608,70	40,52	59,48
CrO_3, PbO	2046,31	31,85	68,15
CrO_3, 2 PbO	3440,81	18,94	81,06
CrO_3, KO	1241,73	52,49	47,51
2 CrO_3, KO	1893,55	68,85	31,15
CrO_3, MgO	910,17	71,61	28,39
CrO_3, NaO	1042,71	62,51	37,49
2 CrO_3, NaO	1694,53	76,93	23,07
CrO_3, ZnO	1155,04	56,43	43,57
CrO_3, AgO	2103,42	30,99	69,01
CrO_3, HgO	2917,64	32,31	67,69
CrO_3, Hg_2O	3283,46	19,85	80,15

Die Salze der Chromsäure haben in Auflösungen einen bitter metallischen Geschmack und wirken innerlich giftig, indem sie Entzündung und Erbrechen, selbst mit tödtlichen Folgen, hervorrufen. Ueber ihr Verhalten gegen Reagentien s. Chrom, Bestimmung desselben.

Die Chromsäure, aus 1 At. Radical und 3 At. Sauerstoff bestehend, entspricht in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und ist auch mit derselben isomorph. Ihre Sättigungscapacität in neutralen Salzen ist 15,34, nämlich $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Chromsaures Ammoniak, CrO_3, N_2H_8O. Das neutrale ist citronengelb, alkalisch reagirend, leicht löslich und beim Erhitzen der Lösung zersetzbar in Oxyd; das saure giebt orangefarbige Krystalle.

Chromsaurer Baryt, CrO_3, BaO, und Strontian, CrO_3, SrO, gelbe, in Wasser unlösliche Niederschläge, die sich in Chromsäure und Salpetersäure auflösen.

Chromsaure Beryllerde, -Thonerde und -Thorerde sind gelbgefärbte, unlösliche Niederschläge. Das saure Salz der Thorerde ist jedoch löslich. Chromsaure Yttererde ist ein lösliches, in kleinen gelben Prismen krystallisirendes Salz.

Chromsaures Thonerdekali von der Form und Zusammensetzung des Alauns erhält man in Verbindung mit gemeinem Alaun durch längere Digestion der Lösung des letztern mit chromsaurer Baryterde; dunkelgelbe Krystalle.

Chromsaures Bleioxyd. 1) Neutrales, CrO_3, PbO, findet sich als Chrombleierz oder Rothbleierz (s. d.) krystallisirt. Als hellgelber, unlöslicher Niederschlag wird es erhalten, wenn man die verdünnte Auflösung eines neutralen Bleioxydsalzes mit einer Lösung von chromsaurem Kali zersetzt. Bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten ist die Farbe des Niederschlages orange. Dasselbe findet statt, wenn die Auflösungen nicht sauer oder neutral sind, sondern eine überschüssige Base enthalten, wenn z. B. basische Bleisalze zur Fällung verwendet werden. In diesem Fall enthält der Niederschlag von dem folgenden, basisch chromsauren Bleioxyd, dessen gröfsere Menge eine dunklere, mehr rothe Färbung bedingt. Auf diese Weise gelingt es dem Techniker, viele Abstufungen der Farbe, vom hellen Citronengelb, bis ins Orangefarbene und Rothe zu erzeugen.

Der gewaschene und getrocknete hellgelbe Niederschlag ist unter dem Namen Chromgelb eine sehr geschätzte Farbe, die zur Oelmalerei, zum Lackiren etc. häufige Anwendung findet, weil sie an Luft und Licht unveränderlich ist, mit vielen anderen Farben ohne Zersetzung vermischt werden kann und gut deckt. Das Chromgelb wird von Säuren nur wenig angegriffen, dagegen von starker Kalilauge vollkommen aufgelöst. Es wird häufig mit fein gemahlenem Schwerspath oder Gyps, Thonerde, schwefelsaurem Bleioxyd versetzt. Unter dem Namen Cölner-Gelb ist eine Farbe im Handel, die gut deckt und aus einem derartigen Gemische besteht. Für technische Zwecke lässt sich das Chromgelb auch wohlfeil darstellen, wenn das in Färbereien häufig als wenig werthvolles Product abfallende schwefelsaure Bleioxyd, noch nass, mit einer Auflösung des zweifach-chromsauren Kalis vermischt wird. Chromgelb und Berlinerblau, in frischgefälltem Zustande vermischt, stellen den sogenannten grünen Zinnober dar. Das Chromgelb wird in der Färberei zum Drucken der Kattune in der Regel in der Art angewendet, dass die Zeuge zuerst eine Beize von Bleisalz und dann ein Bad von chromsaurem Kali erhalten. Die Farbe widersteht gut den Säuren, ist aber wenig haltbar gegen Alkalien und Seife. Für Wollen- und Seidenfärberei ist das Chromgelb wenig geeignet. Zinnsalz zerstört auf Zeugen das Chromgelb.

Das chromsaure Bleioxyd lässt sich ohne Zersetzung schmelzen zu einer braunen, nach dem Erkalten strahligen Masse, welche ein dunkelgelbes, wenig hygroskopisches Pulver giebt. In hoher Temperatur geschmolzen zerlegt es sich unter Sauerstoffgasentwickelung in ein Gemenge von Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd. Ueber seine wichtige Anwendung zur Analyse solcher organischen Körper, die sehr viel Kohle, Chlor oder sehr wenig Wasserstoff enthalten, siehe den Art. Analyse, organische, Thl. I. p. 374 und *Annal. d. Pharm. Bd.* 23, *S.* 58.

2) Basisch chromsaures Bleioxyd, CrO_3, 2 PbO (Chromroth). Diese Verbindung entsteht, wenn der vorhergehenden ein Theil

Digitized by Google

der Säure entzogen wird, was der Fall ist, wenn man sie frischgefällt mit neutralem chromsauren Kali kocht, oder mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt oder mit schwacher Kalilösung behandelt, welches auch denselben Dienst thut, wenn es vor dem Fällen der Auflösung des chromsauren Kalis zugesetzt wird. Man erhält auf diese Weisen dunkelorange, aurorafarbene, bis ins Rothe gefärbte Verbindungen. Ein vorzüglich schönes Roth, fast vom Feuer des Zinnobers, wird nach dem von J. L. und Wr. angegebenen Verfahren enthalten, indem man neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden, Salpeter trägt. Noch bevor aller Salpeter zersetzt ist, wird der Tiegel herausgenommen und die Salzmasse von dem am Boden sich absetzenden basischen Salze abgegossen. Der Rest der Salzmasse muss durch Auswaschen möglichst schnell von dem Chromroth getrennt werden. Dieses wird in der Glühhitze schwarz, beim Erkalten nimmt es eine prächtige rothe Farbe an. Zu starke Hitze bei der Darstellung giebt ihm eine braune, zu lange Berührung mit der Salzmasse eine gelbe Beimischung. Seine technische Anwendung ist wie die des vorhergehenden. Es verträgt als Malerfarbe die Beimischung von ziemlich viel Bleiweifs, ohne an Körper zu verlieren, wie der Zinnober.

Chromsaures Ceroxydul, CrO_3, CeO, ist neutral unlöslich. Als saure Verbindung giebt es kleine rothe Krystalle.

Chromsaures Chromoxyd (Ueberchromoxyd, Berz. CrO_2; Braunes Chromoxyd), $CrO_3 + Cr_2O_3$. Nach der Untersuchung von Maus können Chromsäure und Chromoxyd in mehren Verhältnissen sich verbinden. Man erhält Verbindungen dieser Art durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Chromoxyds, so wie durch Reduction der Chromsäure mittels schwefliger Säure, wobei auch schwefelsaures Chromoxyd entsteht. Auch der hellgelbe Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines neutralen Chromoxydsalzes und von neutralem chromsaurem Kali entsteht, ist ein chromsaures Chromoxyd, das bald eine braune Farbe annimmt, indem in der Flüssigkeit saures chromsaures Kali entsteht. Nach dem Auswaschen ist der Niederschlag graubraun. Bei fortgesetztem Auswaschen wird demselben alle Säure entzogen, indem graugrünes Chromoxydhydrat zurückbleibt. Chromsäure mit Chromoxydhydrat digerirt liefert eine rothe Auflösung, die zu einem nicht krystallinischen, in Wasser wieder löslichen Rückstand eintrocknet. In dieser Verbindung ist das Verhältniss von Chrom zu Sauerstoff wie 2 : 5, so dass sie sich zur Chromsäure verhielte, wie Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure. Eisenoxyd in Chromsäure gelöst soll eine entsprechende Verbindung enthalten.

Das chromsaure Chromoxyd (wie es beim Niederschlagen der durch Digestion von Chromoxydhydrat mit schwefelsäurehaltiger Chromsäure erhaltenen Lösung mit Aetzkali und Auswaschen des Niederschlages erhalten wird) ist ein dunkelrothes oder braunes Pulver, das beim Glühen zu Chromoxyd reducirt wird. Es löst sich in Säuren mit schmutzigrother Farbe auf zu nicht krystallisirenden Verbindungen, die einer genauern Untersuchung entbehren. Ueberhaupt geben die vorhandenen Thatsachen noch nicht die ganz entscheidende Gewissheit, ob die braune Verbindung als chromsaures Chromoxyd oder als Ueberchromoxyd anzusehen sey. Für letztere Ansicht spricht wenigstens der grofse Abstand zwischem dem Chromoxyd und der Chromsäure, der vermuthen lässt, dass noch eine Zwischenstufe der Oxydation des Chroms bestehen könne.

Chromsaures Eisenoxyd ist in neutralem Zustande eine braune, unkrystallisirbare Flüssigkeit. Das basische Salz ist ein braunes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver.

Chromsaures Kali. Eine Verbindung von Chromsäure mit Kali wird gebildet, wenn Chromoxyd mit salpeter- und kohlensaurem Kali geglüht wird. Bei der fabrikmäfsigen Darstellung dieses Salzes, die vorzüglich in London, Manchester geschieht, wird Chromeisenstein (s. d.), der von der Gangart möglichst befreit, fein gepocht und geschlämmt worden ist, mit ungefähr gleichen Theilen Salpeter (oder $^1/_4$ Pottasche und $^1/_{12}$ Salpeter) geschmolzen. Wird die durch Auslaugen der Masse gewonnene Flüssigkeit ohne Weiteres zur Krystallisation gebracht, so liefert sie (neben früher auskrystallisirenden Salzen und in der Mutterlauge bleibendem, ätzendem und kohlensaurem Kali) neutrales chromsaures Kali. War jedoch die Lauge vorher mit Salpetersäure oder mit roher Holzessigsäure übersättigt worden, so krystallisirt, neben den anderen Salzen, zweifach-chromsaures Kali. Beide Salze werden durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

1) Neutrales chromsaures Kali, CrO_3, KO. Es bildet blass citronengelbe sechsseitige Säulen oder Doppelpyramiden, die kein Wasser enthalten und isomorph sind mit denen des schwefelsauren Kalis. Letzteres kann daher in jedem Verhältniss mit dem chromsauren Kali zusammenkrystallisiren, welcher Umstand zu vielen Verfälschungen Anlass gab, zu deren Vermeidung und um die Hälfte der Base zu ersparen, jetzt ausschliefslich nur das zweifach chromsaure Kali im Handel vorkommt, aus welchem durch Uebersättigen mit kohlensaurem Kali und Krystallisation leicht das neutrale darzustellen ist. Dieses hat alkalische Reaction, ist in siedendem Wasser in allen Verhältnissen löslich und 100 Thle. Wasser von 15° lösen 48$^1/_3$ Thle. des Salzes. Dabei hat es ein so grofses Färbungsvermögen, dass 1 Thl. desselben 40,000 Thle. Wassers merklich und 20 Thle. Salpeter beim Krystallisiren intensiv gelb färbt. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Specif. Gew 2,705. Beim Erwärmen erhält es eine rothe Farbe, die beim Erkalten wieder in Gelb über geht. Stärker erhitzt schmilzt es schwierig und leuchtet dabei mit grüner Farbe.

2) Zweifach chromsaures Kali, $2\,CrO_3$, KO. — Es wird beim Unbersättigen der bei der Darstellung erhaltenen Rohlauge, wegen seiner Schwerlöslichkeit, als ein dunkel orangefarbenes Pulver erhalten, das beim Umkrystallisiren grofse, vierseitige Prismen und Tafeln von schöner tief gelblich-rother Farbe liefert. Bei 15° ist es löslich in 10 Thln. Wasser. Die Auflösung schmeckt metallisch, bitter. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung, allein in der Weifsglühhitze giebt es Sauerstoff, Chromoxyd und neutrales Salz. Ebenso wird es von Kohle mit schwacher Verpuffung in der Hitze reducirt, und Papier und Kattun, mit der Auflösung des Salzes getränkt und getrocknet, verglimmen beim Entzünden wie Zunder.

Das saure chromsaure Kali ist das Material zur Darstellung aller übrigen Präparate des Chroms. Es wirkt, gleichwie das neutrale Salz, entschieden giftig, sowohl innerlich, indem es Erbrechen und tödtliche Entzündungen veranlasst, als äufserlich, durch Erzeugung bösartiger, durchfressender Wunden und Geschwüre, welchen die Arbeiter der Fabriken, die dieses Salz darstellen, sehr ausgesetzt sind. Die Lösung des chromsauren Kalis ist zum Aufbewahren thierischer Stoffe für anatomi-

Digitized by Google

sche Zwecke empfohlen worden und zum Tränken der Faser zur Anfertigung von Moxen. Beide chromsaure Salze dienen ferner als ziemlich empfindliche Reagentien, indem sie mehre Basen als gefärbte Niederschläge fällen, deren Beschreibung bei den betreffenden chromsauren Salzen gegeben ist.

Chromsaurer Kalk, CrO_3, CaO, ist leicht löslich und krystallisirt in gelbbraunen, glänzenden Schuppen.

Chromsaures Kobaltoxyd, CrO_3, CoO, graues, unlösliches Pulver.

Chromsaures Kupferoxyd, CrO_3, CuO + 5 aq erhält man im reinen Zustande nur durch Sättigen von Chromsäure mit Kupferoxydhydrat. Grüne Krystalle, von der Form und Zusammensetzung des Kupfervitriols; in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Specif. Gew. 2,262. Die Krystalle werden beim Erhitzen durch Wasserverlust weifs (Kopp). Der Niederschlag, den chromsaure Alkalien in Kupfersalzen bewirken, ist ein noch näher zu untersuchendes Doppelsalz.

Chromsaures Lithion, CrO_3, LiO, krystallisirt in gelben, leicht löslichen, schiefen Prismen.

Chromsaures Manganoxydul existirt nur als unkrystallisirbare, dunkelkastanienbraune Auflösung von scharfem, metallischem Geschmack, die sich beim Abdampfen in Manganoxyd und saures Salz zersetzt.

Chromsaure Magnesia, CrO_3, MgO + 7 aq. Das leichtlösliche Salz krystallisirt in grofsen, klaren, topasgelben, sechsseitigen Prismen. Dickere Krystalle erscheinen orangegelb. Specif. Gew. 1,66.

Chromsaures Molybdänoxyd, CrO_3, MoO_2. Die neutrale Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Wasser und giebt beim freiwilligen Verdunsten weifse schuppige und nadelförmige Krystalle. Das saure Salz ist, eingetrocknet, eine amorphe braune Masse. Die Auflösung beider, mit Ammoniak versetzt, giebt einen Niederschlag von basisch chromsaurem Molybdänoxyd.

Chromsaures Natron. Die Darstellung des neutralen und sauren Salzes ist wie beim chromsauren Kali. Das erstere bildet gelbe, durchsichtige Krystalle, die in geringem Grade in Alkohol löslich sind. Bei einer Temperatur von 0^0 etwa schiefsen Krystalle an von der Form und dem Wassergehalte des Glaubersalzes.

Chromsaures Nickeloxyd. Rothes, zerfliefsliches Salz, das beim Eintrocknen Spuren federähnlicher Krystalle giebt.

Chromsaures Quecksilberoxyd, CrO_3, HgO, ist löslich in Säuren und zum Theil in Wasser und wird aus den sauren Lösungen durch Alkalien als braunrothes, krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Ueberschüssiges Alkali scheidet rothes Quecksilberoxyd ab. Zersetzt sich beim Glühen wie das vorhergehende, wobei es sich jedoch zum Theil sublimirt.

Chromsaures Quecksilberoxydul, CrO_3, Hg_2O. Unlöslicher, orangefarbener Niederschlag, der aus verdünnten Flüssigkeiten ziegelroth ausfällt und als Malerfarbe anwendbar ist. Beim Auflösen desselben in Salpetersäure wird ein Theil der Chromsäure in Oxyd verwandelt, so dass Alkalien aus der Auflösung anfangs chromsaures Quecksilberoxyd und dann Chromoxyd niederschlagen. Das chromsaure Quecksilberoxydul zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff, Quecksilber und zurückbleibendes, schön grünes Chromoxyd.

Chromsaures Silberoxyd. Eine saure Verbindung ($2\,CrO_3$, AgO) wird erhalten, wenn reines metallisches Silber, unter Zusatz von Schwefelsäure, in eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt, oder wenn eine Auflösung des letztern, die freie Säure enthält, durch ein Silberoxydsalz gefällt wird. Der carminrothe Niederschlag ist theilweise in Wasser löslich und krystallisirt daraus in rhomboidalen dunkelbraunen, beim Durchscheinen rothen Krystallen, die ein rothes Pulver geben. Das neutrale chromsaure Silberoxyd (CrO_3, AgO) wird entweder durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit neutralem Silberoxydsalz als brauner Niederschlag erhalten, oder indem man das vorhergehende Salz mit Wasser kocht, wo ein Theil desselben in Chromsäure und dunkelgrünes krystallinisches, neutrales chromsaures Silberoxyd zerlegt wird, das beim durchfallenden Lichte grün ist und ein rothes Pulver liefert (*s. Ann. d. Pharm. Bd.* 27. *S.* 14).

Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak, CrO_3, AgO + N_2H_8O. Durch Auflösen des chromsauren Silberoxyds in Ammoniak und Krystallisation erhalten; bildet gelbe Krystalle, die an der Luft das Ammoniak verlieren. Dieses Salz hat dieselbe Form und Zusammensetzung, wie die entsprechenden schwefelsauren und selensauren Salze. Bestandtheile in 100: 25,74 CO_3, 57,32 AgO, 16,94 Am. (Mitscherlich.)

Chromsaures Vanadinoxyd bildet eine braungelbe, unkrystallisirbare Auflösung.

Chromsaures Wismuthoxyd, -Zinnoxyd, -Zinkoxyd durch Fällung dargestellt, sind unlösliche, schön citrongelb gefärbte Pulver, wovon das letztere als Malerfarbe empfohlen wird. — Das Zinkoxydsalz erhält man in reinem Zustande krystallisirt und leichtlöslich durch Sättigen von Chromsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd. Durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form und Zusammensetzung des Zinkvitriols. Specif. Gew. 2,096. *S.*

Chromstahl. Eine Verbindung von Chrom mit Eisen findet sich zuweilen in dem Eisen, das aus chromhaltigen Erzen dargestellt wurde. Einen chromhaltigen Stahl stellte Berthier dar, indem er 10 Thle. natürliches Chromeisen mit 6 Thln. Eisen-Glühspahn und 10 Thln. metallfreiem Glase mengte und in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel, bei der zu Eisenproben erforderlichen Hitze, schmolz. Er erhielt 7 Thle. metallisch geflossenen Chromeisens, welches er mit Stahl in dem Verhältnisse verband, dass dieser 1 bis 1½ Proc. Chrom enthielt. Der Chromstahl zeigt, auf einer polirten Fläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, eine Damascirung, wie indischer Stahl, und wird zu Säbelklingen und anderen schneidenden Instrumenten empfohlen. *S.*

Chromstickstoff, Cr_2N_5. Bei der Behandlung des chromsauren Chromchlorids mit Ammoniak, und namentlich durch Zersetzung des Chromchlorürs durch Ammoniakgas in der Hitze, hatte J. L. ein chocoladebraunes oder schwarzes Pulver erhalten, das für metallisches Chrom in feinzertheiltem Zustande angesehen wurde. Schrötter (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 37. *S.* 148) zeigte, dass dieses Product Stickstoff, und zwar in den angegebenen Atomverhältnissen, enthält. Bei der Darstellung dieses Körpers aus sorgfältig getrocknetem, oxydfreiem Chromchlorür erhält man als Nebenproducte nur Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak verbunden und freies Wasserstoffgas. $Cr_2Cl_6 + 5\,(NH_3) = Cr_2N_5 + 6\,(ClH) + 9\,H$.

Digitized by Google

Der Chromstickstoff liefert, mit Kupferoxyd vermischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, Stickstoffgas, dem etwas Stickstoffoxyd beigemengt ist. In einem Strome von Sauerstoff erhitzt entzündet sich der Chromstickstoff schon bei 150—200° und brennt mit schönem, rothem Lichte weiter. Es entwickelt sich dabei Stickstoffgas, mit etwas salpetriger Säure vermengt. *S.*

Chromsulfuret (*Sulphuretum chromicum*), Cr_2S_3. Das Schwefelchrom kann nicht auf nassem Wege hervorgebracht werden, indem Schwefelkalium aus den Lösungen des Chromoxyds dieses als Hydrat niederschlägt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Es wird erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff über weifsglühendes Chromoxyd, oder auch wenn trockenes Schwefelwasserstoffgas über Chromsäure, Chromoxyd und Chromchlorür in heftiger Glühhitze geleitet wird; ferner durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit Schwefel im leeren Raum und durch Zusammenschmelzen von Fünffach-Schwefelkalium mit Chromoxyd in sehr hoher Temperatur.

Das Chromsulfuret ist, je nach der Darstellungsweise, dunkelgrau oder schwarz, zuweilen glänzend, krystallinisch, nicht metallisch, jedoch durch Reibung und Druck eisengrauen Metallglanz annehmend. Es ist löslich in Salpetersäure und Königswasser, unlöslich in Kali und Schwefelkalium. An der Luft erhitzt verbrennt das Sulfuret zu Oxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Mit den Sulfiden verbindet sich das Chromsulfuret zu Schwefelsalzen, von welchen mehre näher beschrieben worden sind. Das Chrom-Sulfocarbonat ($Cr_2S_3 + CS_2$) ist graugrün; Chrom-Sulfarseniat ($2Cr_2S_3 + 3As_2S_5$) brandgelb; Chrom-Sulfarsenit ($2Cr_2S_3 + 3As_2S_3$) grünlichgelb; Chrom-Sulfomolybdat ($Cr_2S_3 + 3MoS_3$) dunkelbraun, ins Grünliche; Chrom-Sulfowolframiat ($Cr_2S_3 + 3WS_3$) grünlichbraun.

Aufser dem Sulfuret bildet das Chrom auch höhere Schwefelungsstufen, jedoch von geringer Beständigkeit. Eine solche Verbindung entsteht, wenn Schwefelwasserstoff durch die Lösung des chromsauren Kalis geleitet wird, die sich braun färbt und, beim Zusatz einer Säure, braunes Chromsulfid fallen lässt, das sich jedoch sehr schnell zersetzt. Chromsäure, zu verdünntem Ammonium-Sulfhydrat gemischt, veranlasst die Bildung eines braunen Sulfochromats, während gleichzeitig ein beträchtlicher, graugrüner Niederschlag entsteht, der, getrocknet, ein Gemenge von Chromoxydhydrat mit Schwefel ist. Frisch gefällt scheint er jedoch eine andere Zusammensetzung zu besitzen, da er in diesem Zustande mit schön grasgrüner Farbe von Kali theilweise aufgelöst wird, indem Oxydhydrat zurückbleibt. Beim Vermischen dieser Lösung mit Säuren wird Schwefelwasserstoff entwickelt, Schwefel gefällt und grünes Chromoxyd bleibt aufgelöst. *S.*

Chromsuperchlorid s. chromsaures Chromchlorid.

Chromsuperoxyd s. chromsaures Chromoxyd.

Chrom — Verhalt. v. Löthr. u. geg. Reagent. S. Bestimmung desselben.

Chromüle (Farbmehl). Macaire-Princep bezeichnet mit Chromule den Farbstoff, der die Ursache der grünen, der gelben und rothen Farbe der Blätter und Blumenblätter ist. Das grüne Chromüle soll

Digitized by Google

durch Oxydation und Säuren in gelbes und endlich in rothes Chromüle übergeführt werden (vergl. Blattgrün). *S.*

Chryophor, richtiger Kryophor (von *χρύος*, Frost, Eis, und *φέρειν*, tragen), Frostträger, ein von Wollaston angegebenes Instrument*), um Wasser aus der Ferne, d. h. mittelst der bei seiner Verdampfung entstehenden Kälte, zum Gefrieren zu bringen. Es hat die Einrichtung eines Wasserhammers, besteht nämlich aus einer Glasröhre, die an beiden rechtwinklich umgebogenen Enden zu einer Kugel ausgeblasen ist und in der einen Wasser enthält. Um es zu verfertigen, zieht man eine der Kugeln zu einer feinen Spitze aus, füllt durch sie die andere Kugel zur Hälfte mit Wasser, bringt dieses über einer Lampe zum Kochen, um alle Luft aus dem Instrument zu treiben, und schmilzt dann die Spitze zu. Beim Gebrauch taucht man die leere Kugel in eine Frostmischung oder besser, wie es Marcet zuerst gethan, umgiebt sie mit einer dünnen Leinewandhülle und tröpfelt Aether darauf. Hierdurch wird diese Kugel erkältet und der darin enthaltene Wasserdampf niedergeschlagen; es muss sich also von der andern Kugel her neuer Wasserdampf bilden; und da diese Verdampfung wegen der Luftleerheit des innern Raumes sehr rasch geschieht, so bewirkt sie, eine Zeitlang unterhalten, vermöge der dabei stattfindenden Wärmeverschluckung, zuletzt ein Gefrieren des Wassers in der zweiten Kugel, selbst wenn sie von der ersten durch ein drei Fuss langes Rohr getrennt ist. Offenbar ist Daniell durch dieses Instrument auf die Construction des nach ihm benannten Hygrometers geführt worden (s. Hygrometer). *P.*

Chrysamminsäure. — Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure. Von Schunck entdeckt.

Formel: $C_{15}H_2N_4O_{12} + aq.$

Zusammensetzung (Schunck):

		Berechnet.	Gefunden.
15 At.	Kohlenstoff	1137,8 . . 40,38 . .	40,30
4 »	Wasserstoff . . .	24,9 . . 0,88 . .	1,15
4 »	Stickstoff	354,0 . . 12,56 . .	12,47
13 »	Sauerstoff	1300,0 . . 46,18 . .	45,99
		2816,7 . . 100,00 . .	100,00

Die Art der Darstellung der Chrysamminsäure ist in dem Art. Chrysolepinsäure angegeben. Der gelbe, bei der Gewinnung der letztern Säure auf dem Filtrum bleibende Rückstand ist fast ganz reine Chrysamminsäure. Um sie indessen im Zustande vollkommner Reinheit zu erhalten und namentlich frei von vielleicht eingemengter Aloëtin- und Aloëresinsäure, löst man die gelbe, ausgewaschene Masse in der Siedhitze in kohlensaurem Kali auf. Nach dem Erkalten der dunkelrothen oder braunrothen Flüssigkeit setzt sich chrysamminsaures Kali als dunkelrothes, fast unlösliches Pulver zu Boden, welches man abfiltrirt und auswäscht. Ist die durchlaufende Flüssigkeit nur hellroth gefärbt, so ist kein anderes Kalisalz zugegen, ist sie aber dunkelroth oder braunroth; so enthält sie aloëtinsaures oder aloëresinsaures Kali, oder beide zugleich aufgelöst. Man krystallisirt nun das erhaltene chrysamminsaure Kali aus siedendem Wasser um, und zersetzt das reine Salz in der Siedhitze durch verdünnte

*) Gilb. Ann. Bd. 48. p. 174 u. Bd. 52. p. 274.

Digitized by Google

Salpetersäure. Die Chrysamminsäure fällt als ein fast unlösliches, gelbes Pulver zu Boden, das man durch Waschen von aller Salpetersäure befreit, was man daran erkennt, wenn die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern purpurroth abläuft.

Die Chrysamminsäure bildet ein grünlich gelbes, aus ganz kleinen, glänzenden Schuppen bestehendes Pulver; sie ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich; die Auflösung ist jedoch purpurroth und schmeckt bitter. In Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren, ist sie löslicher, bei langsamem Erhitzen schmilzt sie, unter Gasentwickelung, rasch erhitzt verpufft sie heftig, unter lebhafter Feuererscheinung und Verbreitung eines Geruchs nach Blausäure und salpetriger Säure. Chlorgas zersetzt sie in der Wärme, unter Entwickelung von Salzsäure; die Einwirkung wird indessen durch die Selbstzersetzung der schmelzenden Säure unterbrochen; in Kalilauge löst sie sich mit braungrüner Farbe in der Siedhitze; bei längerem Kochen entwickelt sich Ammoniak, und Säuren fällen aus der Auflösung grünbraune Flocken; die Auflösung riecht beim Kochen mit überschüssiger Säure stark nach Blausäure.

Mit wässrigem Ammoniak bildet die Chrysamminsäure in der Siedhitze eine dunkelpurpurrothe Auflösung, die beim Erkalten kleine, dunkelgrüne Krystallnadeln absetzt. Diese Krystalle liefern bei der Zersetzung mit Salpetersäure keine Chrysamminsäure, wie die anderen chrysamminsauren Salze, sondern die Flüssigkeit wird hell purpurroth, und beim Erkalten scheiden sich kleine, schwarze, diamantglänzende Blätter ab, die durch langes Kochen mit Salpetersäure sich wieder in Chrysamminsäure verwandeln lassen, und mit Ammoniak die nämliche krystallisirte Verbindung, wie die Chrysamminsäure, bilden. Die durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreiete Verbindung giebt durch doppelte Zersetzung mit Baryt-, Blei-, Kupfer-, Silberoxyd und anderen Metalloxydsalzen Verbindungen, die von den entsprechenden chrysamminsauren Salzen ganz verschieden sind. Mit Aetzkali entwickelt die Ammoniakverbindung beim Kochen Ammoniak, unter Bildung von chrysamminsaurem Kali. Behandelt man chrysamminsaures Silberoxyd mit Ammoniak, so wird es dunkelpurpurroth und krystallinisch, ohne sich aufzulösen; mit Salpetersäure liefert es keine Chrysamminsäure mehr, sondern kleine schwarze Blätter, von dem Ansehen derjenigen, die durch directe Behandlung der Chrysamminsäure mit Ammoniak und Salpetersäure entstehen. Die eigenthümliche Veränderung, welche die Chrysamminsäure hierbei erleidet, ist nicht näher untersucht; sie scheint darin zu bestehen, dass die Elemente des Ammoniaks von der Chrysamminsäure aufgenommen werden, wodurch ein anderer Körper entsteht, der mit Basen verbindbar ist, aber wieder in Chrysamminsäure zurückgeführt werden kann.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure vollkommen auf; nach längerem Kochen, bis keine Entwickelung von Stickoxydgas mehr stattfindet, krystallisiren beim Erkalten der Chrysolepinsäure ähnliche Schuppen heraus, die aber eine eigenthümliche Säure zu seyn scheinen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chrysamminsäure ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf, und aus der erkaltenden Flüssigkeit setzen sich kleine, grauschwarze, diamantglänzende Blätter ab, die mit Kali eine in Wasser lösliche Verbindung bilden, welche durch Zersetzung mit Salpetersäure einen von der Chrysam-

minsäure verschiedenen Körper liefert. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 39. *S.* 15.) *Wl.*

Chrysamminsaure Salze. — Die Salze der Chrysamminsäure, namentlich die der Alkalien, zeichnen sich durch ihre aufserordentliche Schwerlöslichkeit aus; sie krystallisiren meistens in ganz kleinen, schön goldgrün glänzenden Nadeln oder Schuppen; selbst die unlöslichen zeigen diesen Glanz, wenn sie mit einem harten Körper gerieben werden. Beim Erhitzen verpuffen sie, jedoch nicht so heftig, wie die chrysolepinsauren Salze. — Sie sind ebenfalls von Schunck untersucht.

Chrysamminsaures Kali, $C_{15}H_2N_4O_{12}$, KO, bildet goldgrüne Blätter, oder, bei raschem Erkalten der Lösung, ein prächtig carminrothes, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver; es löst sich in 1250 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, leichter in heifsem, mit schön rother Farbe. Das Natronsalz verhält sich ganz wie das Kalisalz.

Chrysamminsaurer Baryt, $C_{15}H_2N_4O_{12}$, BaO, fällt, durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem Barytsalz, als schön zinnoberrother, schwerer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag zu Boden, verpufft beim Erhitzen und besizt einen goldgelb glänzenden Strich. — Das Kalksalz ist ein unlösliches, dunkelrothes Pulver.

Das Magnesiasalz gleicht dem Kalisalz; das Zinkoxydsalz bildet dunkelrothe, im reflectirten Lichte goldgelb glänzende Nadeln, ebenso das Kupferoxydsalz.

Chrysamminsaures Bleioxyd, $C_{15}H_2N_4O_{12}$, PbO, ist ein unlösliches, ziegelrothes Pulver.

Das Silberoxydsalz bildet einen dunkelbraunen, in heifsem Wasser nicht ganz unlöslichen, Niederschlag der einen goldgelb glänzenden Strich zeigt. *Wl.*

Chrysanilsäure. — Zersetzungsproduct des Indigblaus durch Kali. Von Fritzsche entdeckt. Zur Darstellung der Chrysanilsäure bedient man sich am besten des von J. L. angegebenen Verfahrens. Man löst fein zerriebenes Indigblau in der zehnfachen Menge einer siedenden Kalilauge von 1,35 specif. Gew. in einer Silberschale. Das Indigblau wird hierbei schnell und ohne Gasentwickelung angegriffen, die Lauge färbt sich roth und nimmt eine dickliche Beschaffenheit an; sie wird von Zeit zu Zeit mit Wasser verdünnt und wiederholt eingekocht, um den sandartig zusammengeklumperten Theil des Indigblaus zur Auflösung zu bringen. Man erhält zuletzt eine homogene, syrupdicke, rothgelbe Auflösung, die nach dem Erkalten breiartig erstarrt. Die verdünnte wässrige Lösung dieser Masse überzieht sich an der Luft mit einer blauen Haut und es schlägt sich Indigblau krystallinisch daraus nieder. Wird sie, noch ehe diese Färbung eingetreten ist, mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, so erstarrt sie zu einem gallertartigen Brei, welcher die Chryanilsäure ist. Sie wird gewaschen, noch feucht in eine Flasche gebracht und mit dem gleichem Volum Aether geschüttelt. Die goldgelbe ätherische Lösung der Chrysanilsäure wird mit einem Heber abgenommen und der Aether an der Luft verdunstet. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, worin er sogleich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche in Aether gelöst, nach dem Verdampfen die Chrysanilsäure in reinem Zustande zurücklässt.

Digitized by Google

Man erhält die Chrysanilsäure durch Trocknen des mit Säuren erhaltenen Niederschlags in der Form einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie kann nach Fritzsche in körnig krystallinischer Form erhalten werden, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Wasser und Alkohol in der Siedhitze damit sättigt und filtrirt; beim Erkalten setzen sich dichte sternförmige Gruppen von sehr feinen, kurzen Nadeln, die auch unter dem Mikroskope nur schwierig erkennbar sind, ab. In Alkalien löst sich die Chrysanilsäure mit goldgelber Farbe auf, die Lösungen nehmen beim Ueberschuss von Alkali bald eine grüne Farbe an und setzen auf ihrer Oberfläche eine dünne Haut ab, die das Ansehen von Indigblau hat. Mit verdünnnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze krystallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in der Lösung bleibt.

In den Analysen die Fritzsche von der Chrysanilsäure machte, wechselte der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 Proc., wonach sie als ein gemengter Körper zu betrachten wäre, der in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich ist; sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und bildet mit Alkalien keine neutralen Verbindungen. Aus der Analyse der Bleiverbindung, welche die am meisten übereinstimmenden Resultate gab, und die als ein halbkrystallinisches Pulver erhalten wird, wenn man einer kochenden, mit etwas überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd eine möglichst neutrale goldgelbe Auflösung von chrysanilsaurem Kali oder Ammoniak unter fortwährendem Kochen zusetzt, berechnete Fritzsche die Formel $C_{28}H_{20}N_4O_5 + PbO$, die Zinkverbindung enthielt auf 1 At. Zinkoxyd 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; beim Trocknen an der Luft scheint er eine Veränderung zu erleiden, indem er ungetrocknet in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Falle bleibt ein Rückstand. Die feuchte Suhstanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung, zu denen Fritzsche gelangt, da sie sich auf die Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. (J. L.) Nach der Vermuthung von Fritzsche ist die Chrysanilsäure nach der, aus der oben angeführten Bleiverbindung abgeleiteten Formel $C_{28}H_{22}N_4O_6$ zusammengesetzt; sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 + H_2O$ und die blauschwarze Substanz, welche nach der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_3$ zusammengesetzt seyn müsste, woraus sich ihr Kohlenstoffgehalt zu 66,48 Proc. berechnet. Eine Lösung eines chrysanilsauren alkalischen Salzes an der Luft stehend, setzt nach einiger Zeit auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Mikroskope Spuren von krystallinischer Structur zeigt und beim Auflösen in Aether kleine Krystalle giebt. *Sl.*

Chrysén (*Chrysène; Chrysin*) Kohlenwasserstoffradical. Formel: $C_{12}H_8$ (Laurent).

Das Chrysen ist das letzte Product der Destillation des Steinkohlen-

theers. Man destillirt in einer Retorte $^4/_5$ vom Theer ab, füllt das zurückbleibende Fünftel in eine kleine Retorte und destillirt aufs Neue. In dem dickflüssigen Destillat scheiden sich allmälig Schuppen von Pyren aus, es wird entfernt und stärker erhitzt bis der Inhalt der Retorte in Kohle verwandelt ist. In dem Hals der Retorte und zum Theil in der Vorlage findet man eine rothgelbe Substanz, die, indem man den abgeschnittenen Retortenhals inwendig mit Aether befeuchtet, mit einem Draht sich ablösen lässt. Sie besteht aus Chrysen, verunreinigt durch dickes Brandöl, Pyren und einen rothen Körper. Man zerreibt es mit Aether, welcher diese Substanzen aufnimmt und Chrysen zurücklässt, welches durch Waschen mit Aether auf dem Filtrum gereinigt wird.

Das Chrysen ist ein rein gelbes Pulver ohne Stich ins Grüne oder Rothe, ohne Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 230 — 235° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus glatten Nadeln verwebten Masse, die dunkler gefärbt ist als ungeschmolzenes Chrysen. Bei höherer Temperatur sublimirt es sich mit Zurücklassung von nur wenig Kohle. Auf glühenden Kohlen verbrennt es. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether. Von kochendem Terpentinöl wird es sehr wenig gelöst und beim Erkalten in gelben Flocken wieder abgeschieden. Brom bildet mit Chrysen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure einen bromhaltigen Körper. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich rothbraun und stellenweise violett und löst sich beim Erhitzen mit schön dunkelgrüner Farbe darin auf. Mit Salpetersäure behandelt bildet das Chrysen zwei Verbindungen.

Doppelt salpetrigsaures Chrysenes $C_{24} H_{12} O_2 + 2 N_2 O_3$ entsteht, wenn Chrysen mit siedender Salpetersäure behandelt wird. Es schwillt auf unter Entwickelung rother Dämpfe. Es bleibt eine rothe Substanz zurück, die schwerer ist als die Säure. Diese ist ebenfalls roth gefärbt und lässt beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken fallen, welche man mit dem ungelösten Rückstand vereinigt und beides erst mit Wasser, dann mit Alkohol auskocht. Das jetzt Zurückbleibende gleicht dem Quecksilberoxyd, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Von kalter Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. Kali, in Alkohol gelöst, nimmt einen Theil davon mit brauner Farbe auf. Auf glühenden Kohlen oder in einer Glasröhre rasch erhitzt verpufft es mit gelben und rothen Dämpfen. Diese Verbindung hatte Laurent vor Entdeckung der folgenden salpetrigsaures Chrysenas genannt.

Doppelt salpetrigsaures Chrysenis $C_{24} H_{10} O_3 + 2 N_2 O_3$ entsteht, wenn die vorhergehende Verbindung sehr lange Zeit mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure gekocht wird. Es löst sich auf und Wasser fällt alsdann einen Körper mit prächtig orangerother Farbe, der die gegebene Zusammensetzung hat, falls die einzige Analyse richtig war.

Idrialin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Chrysen und giebt auch mit Salpetersäure behandelt unter ganz gleichen Erscheinungen ein rothes Pulver, dessen Zusammensetzung jedoch $C_{15} H_8 N_2 O_4$ ist. (S. *Ann. de Chim. et de Phys.* 1837 Oct. p. 136. u. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 34. S. 295.) *S.*

Chrysoberyll. Ein im 2- und 2gliedrigen System krystallisirendes Mineral, dessen specif. Gew. = 3,7 und dessen Härte gröfser

Digitized by Google

die des Topases ist, von grünlicher Farbe und Glasglanz. Es findet sich theils in Granit und Glimmerschiefer eingewachsen, theils als Geschiebe in Flüssen. Seine Bestandtheile sind im Wesentlichen nur Thonerde und Beryllerde, und zwar nach den bisherigen Analysen etwa 6 At. von jener gegen 1 At. der letztern. *R.*

Chrysolepinsäure. — Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure. Von Schunck entdeckt.

Formel des Hydrats: $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{12} + aq.$

Zusammensetzung: (Schunck)

		Berechnet.		Gefunden.
12 At.	Kohlenstoff	910,25	31,61	31,97
6 »	Wasserstoff	37,43	1,30	1,36
6 »	Stickstoff	531,12	18,46	18,51
14 »	Sauerstoff	1400,00	48,63	48,16
		2878,80	100,00	100,00

Wenn man Aloë mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsproducten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Grad der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht künstliches Aloëbitter (Braconnot's Polychromsäure), welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht.

Erwärmt man 1 Thl. *Aloë soccotrina* oder *hepatica* mit 8 Thln. starker Salpetersäure, so löst sie sich zu einer dunkelbraunen oder smaragdgrünen Flüssigkeit auf, die bei weiterer Erhitzung, unter reichlicher Entwickelung von Stickoxydgas, in heftiges Kochen geräth. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung verdampft man die salpetersaure Flüssigkeit theilweise, wobei sich noch viel Stickoxydgas entwickelt, während gleichzeitig gelbe Flocken niederfallen, die sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Diese gelben Flocken sind ein Gemenge von zwei Säuren, welche Schunck Aloëtinsäure und Aloëresinsäure nennt, und deren Trennung man auf folgende Weise bewirkt: Die Masse wird mit kohlensaurem Kali gekocht, und die von dem sich allenfalls absetzenden chrysamminsauren Kali abfiltrirte, blutrothe oder braunrothe Flüssigkeit mit Chlorbarium versetzt. Es fällt aloëresinsaurer Baryt nieder, während das aloëtinsaure Salz aufgelöst bleibt. Der ausgewaschene Niederschlag liefert durch Zersetzung mit Salpetersäure die Aloëresinsäure und das Filtrat bei derselben Behandlung die Aloëtinsäure. Letztere ist ein unlösliches gelbes Pulver; sie bildet meistens lösliche, die Aloëresinsäure meistens unlösliche Salze. Die näheren Verhältnisse dieser Säuren sind nicht untersucht. Die von diesen Säuren abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält viel Oxalsäure.

Behandelt man die Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gew. wie vorher, bringt die Flüssigkeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, in eine Retorte, destillirt die vorhandene Salpetersäure ab, setzt dann wieder 3—4 Thle. starker Salpetersäure zu und destillirt wieder ab, so findet eine sehr langsame, unter Entwickelung von Stickoxydgas mehre Tage dauernde Einwirkung statt, bei welcher zwei neue Säuren, die Chrysolepinsäure und die Chrysamminsäure gebildet werden, die man auf folgende Weise leicht trennt: Man setzt der Flüssigkeit, nachdem die

meiste Salpetersäure abdestillirt ist, Wasser zu, bis alles in der Säure Gelöste gefällt ist. Der entstehende grünlich gelbe, aus kleinen glänzenden Schuppen bestehende Niederschlag wird auf einem Filtrum mit Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern zart purpurroth durchläuft. Der Rückstand ist alsdann fast reine Chrysamminsäure.

Die saure gelbe Flüssigkeit, aus welcher die Chrysamminsäure sich abgesetzt hat, enthält Chrysolepinsäure, neben viel Oxalsäure. Beim Concentriren krystallisiren beide Säuren heraus, erstere in schönen, gelben, goldglänzenden Schuppen. Das Gemenge beider Säuren wird auf einem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern dunkelgelbbraun durchläuft und in dem Waschwasser keine Oxalsäure mehr enthalten ist. Die Chrysolepinsäure bleibt auf dem Filtrum. Sie ist das letzte oder eins der letzten Glieder dieser Oxydationsproducte und es bildet sich um so mehr davon, je länger die Behandlung mit Salpetersäure fortgesetzt wird. Fast alle Oxydationsproducte der Aloë, mit Ausnahme der Chrysamminsäure, lassen sich durch längere Behandlung mit Salpetersäure in Chrysolepinsäure überführen.

Wenn man die Behandlung der Aloë mit Salpetersäure zu früh unterbrochen hat, so ist der Chrysolepinsäure meistens noch Aloëtinsäure beigemengt, was man leicht daran erkennt, wenn die krystallinischen Blätter der erstern mit kleinen Massen eines gelben, unkrystallinischen Körpers gemengt erscheinen. Man löst alsdann, um beide zu trennen, die Masse in kohlensaurem Kali auf und verdampft die dunkelbraune Flüssigkeit. Das schwerer lösliche chrysolepinsaure Kali setzt sich zuerst in krystallinischen Krusten ab, die man herausnimmt. Bei weiterem Abdampfen krystallisiren das chrysolepinsaure und aloëtinsaure Kali zusammen heraus; die leichten flockigen Krystalle des letztern lassen sich durch Abspülen mit kaltem Wasser leicht von den ersteren trennen. Das chrysolepinsaure Kali wird umkrystallisirt und das reine Salz in der Siedhitze durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, wo beim Erkalten die Chrysolepinsäure herausfällt. Die Chrysolepinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich; die Auflösung ist dunkelgelbbraun und intensiv bitter; durch Salpetersäure wird sie hellgelb. Aus der salpetersauren Auflösung krystallisirt die Säure in schönen, goldgelben, glänzenden Schuppen, die der Kohlenstickstoffsäure sehr ähnlich, jedoch dunkler und glänzender sind; aus der heifsen wässrigen Auflösung setzt sich die Säure als gelbes, völlig unkrystallinisches Pulver ab. In Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren ist sie leicht löslich. Beim langsamen Erhitzen an der Luft schmilzt sie, kommt ins Sieden und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines dicken gelben, erstickenden Rauchs; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich mit ziemlich heftiger Verpuffung und Feuererscheinung, indem sich gleichzeitig ein aromatischer Geruch nach Bittermandelöl und auch nach salpetriger Säure entwickelt. Von Chlor wird die Chrysolepinsäure nicht zersetzt; Kalilauge entwickelt daraus, in der Siedhitze, viel Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert auf.

Die Chrysolepinsäure ist mit der Pikrinsalpetersäure gleich zusammengesetzt; sie weicht jedoch von dieser letztern in dem Verhalten ihrer Salze gegen Lösungsmittel zu sehr ab, als dass man sie damit identisch betrachten könnte. *Wl.*

Digitized by Google

Chrysolepinsaure Salze. — Im Allgemeinen haben die chrysolepinsauren Salze grofse Aehnlichkeit mit den pikrinsalpetersauren; sie verpuffen mit derselben Heftigkeit, sie sind alle mehr oder weniger gelb oder gelbbraun gefärbt, wie diese letzteren, unterscheiden sich aber wesentlich, namentlich das Kali- und Bleisalz, durch ihre viel leichtere Löslichkeit und folglich Krystallisirbarkeit.

Chrysolepinsaures Kali. Formel: $C_{12} H_4 N_6 O_{13} + KO$. — Es ist viel leichter löslich, als das pikrinsalpetersaure Kali; die Auflösung in Wasser ist dunkelbraun. Aus einer verdünnten Auflösung krystallisirt es in langen Nadeln, aus einer concentrirten in kleinen Blättern. Im durchfallenden Lichte sind die Krystalle gelbbraun, im auffallenden schön violett metallglänzend. — Das noch leichter lösliche Natronsalz ist dem Kalisalz ähnlich. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln, das Barytsalz in kurzen dunkelgelben Prismen, das Silbersalz in dunkelbraunrothen Nadeln, die oft ein Farbenspiel von grün und roth zeigen.

Mit Bleioxyd geht die Chrysolepinsäure mehre Verbindungen ein. Fällt man das Kali- oder Natronsalz mit einem Ueberschuss von Bleizukker, so entsteht ein geringer rothbrauner Niederschlag; das Filtrat setzt nach einigen Stunden hellgelbe, stark glänzende Krystallblätter einer Verbindung von basischem Bleioxydsalz mit essigsaurem Bleioxyd ab, die nach der Analyse von Schunck durch die Formel $2 (C_{12} H_4 N_6 O_{13}), PbO + C_4 H_6 O_3, PbO$, ausgedrückt werden kann. Mit Schwefelsäure entwickelt diese Verbindung Essigsäure, durch längeres Kochen mit Wasser wird sie in ein gelbes, in Wasser unlösliches, Pulver verwandelt, welches aber in einem Ueberschuss von Bleizucker sich löst und die nämliche Doppelverbindung wieder bildet. In essigsäurehaltigem Wasser ist sie mit dunkelbrauner Farbe löslich, bei vorsichtigem Verdampfen krystallisiren aus dieser Auflösung kleine, dunkelbraune, metallglänzende Schuppen heraus, welche wahrscheinlich das neutrale Bleioxydsalz sind. — Das Verhalten dieses Salzes unterscheidet die Chrysolepinsäure am bestimmtesten von der Pikrinsalpetersäure. *Wl.*

Chrysolith syn. mit Olivin.

Chrysopras ist ein als Schmuckstein angewandter, durch Nickeloxyd grün gefärbter Quarz, der insbesondere im schlesischen Serpentin vorkommt. *R.*

Chyaziksäure. Porrett nannte die von ihm entdeckte Ferrocyanwasserstoffsäure Ferruretted chyazic acid. Er bildete diesen Namen aus den Anfangsbuchstaben der Bestandtheile dieser Säure C, Hy, Az (Azote). S. Ferrocyanwasserstoffsäure. *Sl.*

Chylus und Chymus, zwei Bezeichnungen für Producte der Verdauung. Chymus nennt man die Masse, in welche die genossenen Speisen in Folge der Verdauung im Magen umgewandelt werden. Chylus ist der Theil der Chymus, welcher von den Lymphgefäfsen des Darmkanales aufgenommen und nach einer vorhergegangenen Veränderung in den Lymphdrüsen dem Blute zugeführt wird. Eine genaue Würdigung dieser beiden Producte lässt sich nur bei einer Betrachtung des Verdauungsprocesses im Ganzen geben; hier kann daher nur von den allgemeinsten chemischen Verhältnissen jener beiden Stoffe die Rede seyn.

Die chemischen Elemente, aus welchen der Chymus hervorgeht, sind die genossenen Speisen einerseits und der Magensaft anderseits. Nach

Digitized by Google

der Natur und den Bestandtheilen der Speisen ist daher auch die chemische Zusammensetzung des Chymus verschieden. Die allgemeinsten Bestandtheile der verschiedenen Nahrungsmittel des Menschen und der meisten Thiere sind Proteinverbindungen (Fibrin, Albumin und Casein sowohl des Thier- als des Pflanzenreichs), Fette, Zucker, Amylon. Diese Stoffe, mehr oder weniger verändert, zusammen mit der Säure und den (der Quantität nach unbedeutenden) thierischen Stoffen des Magensaftes bilden nebst den in letzterm unlöslichen (unverdaulichen) Bestandtheilen der Nahrungsmittel — wie Pflanzen- und Holzfaser, Horn, Epidermis — den Chymus. Beim Uebergange in Chymus erleiden jedoch mehre dieser Stoffe eigenthümliche chemische Veränderungen, von denen man bis jetzt erst die folgenden einigermafsen kennt: Der Zucker und Milchzucker der Speisen ist im Chymus (wenigstens gröfstentheils) in Milchsäure übergegangen; das geronnene Fibrin ist aufgelöst worden, hat aber seine Eigenschaft, aus dem Körper entfernt, von selbst zu gerinnen, verloren; auch das geronnene Eiweifs ist aufgelöst worden und gerinnt nicht mehr durch Hitze, wohl aber durch Säuren, Sublimat, basisch essigsaures Blei und die übrigen Reagentien, welche das flüssige Eiweifs aus seinen Auflösungen fällen; das geronnene Casein ist ebenfalls aufgelöst (und wird nach Fr. Simon zum Theil in Albumin umgewandelt); das Amylon ist zum Theil in Stärkegummi und Zucker übergegangen; — Veränderungen, deren bis jetzt noch sehr dunkle Ursache wahrscheinlich in der Zusammenwirkung der im Magensafte vorhandenen freien Säure und eines eigenthümlichen Stoffes, des Pepsin, zu suchen ist.

Aus diesen Daten lässt sich die chemische Zusammensetzung des Chymus besser einsehen, als durch Mittheilungen vieler Analysen, die doch immer nur eine aus Millionen möglichen Zusammensetzungen angeben, da natürlich seine Bestandtheile je nach den genossenen Nahrungsmitteln unzählige qualitative und quantitative Verschiedenheiten zeigen können. Daher mag nur eine Analyse des Chymus, gleichsam zur Probe, hier Platz finden, die Untersuchung des Chymus eines mit Hafer gefütterten Pferdes, von Tiedemann und Gmelin. Diese fanden in der durch Auspressen des breiartigen sauren Magensaftes erhaltenen Flüssigkeit folgende Bestandtheile. Eiweifs 11,00 — Weingeistextract 25,26 — Alkoholextract 61,56 — in Aether lösliches Harz mit Säure 1,56. —

Seinen physikalischen Eigenschaften nach bildet der Chymus eine trübe, milchige, breiartige Flüssigkeit von weifslicher oder grauer Farbe, welche immer stark sauer reagirt und einen verschiedenen Geruch hat. Bei säugenden Thieren und Kindern, die hauptsächlich Milch geniefsen, ist der Geruch nach Buttersäure vorherrschend.

Der Chylus ist, wie bereits erwähnt, derjenige Theil des Chymus, welcher von den Lymphgefäfsen des Darmkanals aufgenommen und durch den *Ductus thoracicus* dem Blute zugeführt wird. Er bildet eine milchige, weifsliche, bisweilen röthliche Flüssigkeit, welche mikroskopisch untersucht Fetttröpfchen und eigenthümliche Körperchen, die sogenannten Chyluskörperchen, enthält. Der Chylus aus den Lymphgefäfsen des Darmkanals ist seiner chemischen Zusammensetzung nach weniger bekannt, da er sich nur schwer in gröfseren Mengen erhalten lässt. Wir haben jedoch eine Analyse desselben aus der neusten Zeit von G. O. Rees (*London, Edinbg. and Dublin philos. magaz. Febr.* 1841. p. 156). Der dazu verwandte Chylus war von einem Esel, der 7 Stunden nach einer reichlichen Fütterung mit Hafer und Bohnen durch einen Schlag auf den

Digitized by Google

Kopf getödtet wurde. Rees nahm den Chylus aus den Milchgefäfsen vor ihrem Eintritt in den *Ductus thoracicus* und erhielt ihn also frei von Lymphe. Die Analyse ergab:

Wasser	902,37
Eiweifsartige Substanz	35,16
Fibrin	3,70
Weingeistextract	3,32
Wasserextract	12,33
Fett	36,01
Salze (alkalinische, Chlorverbindungen, schwefelsaure und kohlensaure, Spuren von phosphorsauren Salzen und Eisenoxyd	7,11
	1000,00

Der Chylus aus dem *Ductus thoracicus*, dem freilich bereits Lymphe beigemischt ist, wurde öfter untersucht; er besteht gleichfalls wesentlich aus Wasser, Eiweifs, Fett und Faserstoff (letzterer ist gewöhnlich zarter, mehr gallertartig, als der des Bluts). Das quantitative Verhältniss dieser Stoffe ist sehr wechselnd, wir führen daher nur einige neuere Analysen, auch nur als Proben seiner Zusammensetzung hier an.

F. Simon fand den Chylus aus dem *Ductus thoracicus* eines mit aufgequellten Erbsen gefütterten und durch Verblutung getödteten Pferdes bestehend aus: Wasser 940,670 — Fibrin 0,440 — Fett 1,186 — Albumin 42,717 — Hämatoglobulin 0,474 — Extracte und Salze 8,360 — speichelstoffartige Materie und Globulin oder Casein nebst Kochsalz und milchsaurem Natron 1,780. —

Zwei andere von F. Simon angestellte Analysen des Chylus aus dem *Ductus thoracicus* von Pferden, die beide mit in Wasser aufgeweichtem Hafer gefüttert waren, gaben etwas verschiedene Resultate. Der eine Chylus (I.) war milchig trübe, der andere (II.) war blutroth und enthielt sehr viele Blutkörperchen. Sie bestanden aus:

	I.	II.
Wasser	928,000	916,000
Fibrin	0,805	0,900
Fett	10,010	3,480
Albumin mit Lymphe und Chyluskörperchen	46,430	60,530
Hämatoglobulin	Spuren	5,691
Extractiven Materien	5,320	5,265
Milchsäure und chlorwasserstoffsauren Alkali-Verbindungen mit Spuren von Kalkerde	7,300	6,700
Schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk und Eisenxyd	1,100	0,850
	1000,000	1000,000

Schon aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Menge der einzelnen Bestandtheile im Chylus bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Rechnet man hiezu noch einige frühere Untersuchungen von Tiedemann und Gmelin, so werden diese Verschiedenheiten noch gröfser.

Als Resultate von 16 Analysen ergeben sich folgende Schwankungen: Das Maximum des Wassergehaltes beträgt in 1000 Thln. 967,9. das Minimum 871,0. — Das Maximum des Eiweifsgehaltes (in 11 Analysen) 60,53 — das Minimum 19,32. Das Maximum des Fettgehaltes 36,01 — das Minimum sinkt herab auf eine Spur. Diese Verschiedenheiten, die wahrscheinlich noch gröfser seyn können, als die bisherigen Untersuchungen angeben, rühren ohne Zweifel von der Verschiedenheit der genossenen Nahrungsmittel her.

Von den chemischen Veränderungen, welche der Chylus bei seiner allmäligen Umwandlung in Chymus und bei seinem Fortschreiten durch die Milchgefäfse und den *Ductus thoracicus* erleidet, kann erst bei der Betrachtung der Verdauung die Rede seyn. *Vl.*

Cider (*Cidre*) wird in Frankreich der aus Aepfeln bereitete Wein genannt. S. Wein und Gährung.

Cicutin. — Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa*, Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch war, erhielt Polex eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besafs; eine ähnliche Flüssigkeit bekam Wittstein bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — E. Simon erhielt durch Destillation von 100 *Pfd.* Wurzeln des Wasserschierlings 6 Unzen eines ätherischen Oels, welches keine giftigen Eigenschaften besafs. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift. *Wl.*

Cimolit ist ein grau- oder röthlichweifser Thon von der Insel Argentiera (Cimalis), dessen Zusammensetzung durch $Al_2O_3 . 3 SiO_3 + 3$ aq. ausgedrückt werden kann. *R.*

Cinchonin. — Vegetabilische Salzbase, enthalten in den Chinarinden. Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$ (J. L.) Atomgewicht 1955 5. Zeichen Ci. Ueber die Beziehung in der Zusammensetzung zwischen Cinchonin und Chinin und über die Darstellung und Trennung der beiden Basen siehe d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 704 und d. Art. Chinin Bd. II. S. 152.

Das Cinchonin wurde von Gomes, Lauber und Pfaff zuerst bemerkt, und von ihnen schon in ziemlich reinem Zustande dargestellt, seine basische Natur jedoch nicht erkannt. Diese entdeckten erst später im J. 1820 Pelletier und Caventou, welche zugleich die Eigenschaften des reinen Cinchonins und seiner Verbindungen nachwiesen.

Aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet das Cinchonin einen weifsen, käsigen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein weifses, zwischen den Fingern nicht erweichendes Pulver. Beim Erkalten seiner in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, oder in feinen Nadeln von starker Lichtbrechung. Das krystallisirte Cinchonin ist wasserfrei und schmilzt bei + 165° ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, während ein Antheil unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs unverändert sich verflüchtigt, und sich im Retor-

Digitized by Google

tenhalse in Krystallen, ähnlich der Benzoësäure, anlegt. Rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Cinchonin zersetzt, giebt ammoniakhaltige Producte, und verbrennt beim Zutritt der Luft mit Flamme. Es verändert sich nicht an der Luft, ist ohne Geruch und besitzt einen, im Anfange kaum merklichen, hinterher stark und anhaltend bittern Geschmack. Es zeigt deutliche alkalische Reaction. Im Wasser ist es weit weniger löslich, wie das Chinin; bei gewöhnlicher Temperatur wird es fast gar nicht davon aufgenommen, bei + 100° erfordert es 2500 Theile zur Auflösung. Auch seine Löslichkeit in Weingeist ist weit geringer wie die des Chinins; es löst sich darin um so leichter, je weniger Wasser derselbe enthält und je höher die Temperatur ist. Starker Weingeist löst nach Duflos 3 Proc. seines Gewichts Cinchonin auf. In reinem Aether ist es unlöslich, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Fette und ätherische Oele, so wie Steinöl, lösen es in sehr geringer Menge auf; von den ätherischen Oelen wird es jedoch in der Wärme etwas mehr gelöst, und beim Erkalten scheidet es sich daraus in Krystallen aus. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst oder verändert, in der Wärme tritt Färbung und Zersetzung ein. Von den Hydraten und den Bicarbonaten der Alkalien wird es nach Duflos in gröfserer Menge, wie von reinem Wasser, aufgenommen. Ueber das Verhalten des Cinchonins zum Chlor und zum Jod vergleiche man d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 701 und 702. *Schn.*

Cinchoninsalze. Das Cinchonin bildet mit den Säuren sowohl neutrale, meistens sauer reagirende, als basische Salze. Sie sind farblos, besitzen einen bitteren, dem der Chininsalze ähnlichen Geschmack, und können durchgehends leicht krystallisirt erhalten werden. Von Wasser und von Weingeist werden sie im Allgemeinen leichter aufgelöst, wie die entsprechenden Salze des Chinins; in Aether lösen sie sich dagegen gar nicht, oder nur in geringer Menge auf. Versetzt man ihre Lösung in Wasser mit reinen oder kohlensauren Alkalien, so wird das Cinchonin als weifser käsiger Niederschlag ausgeschieden. Ihre wässrigen Auflösungen werden ferner durch Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure und deren Salze weifs, durch Goldauflösung gelb gefällt; mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit Jodauflösung eine braune Trübung. Die Lösung des übermangansauren Kalis färben sie grün. Von den Chininsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass der durch Alkalien bewirkte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht harzartig erweicht, und sich nicht in Aether auflöst, und dass ihre wässrigen Lösungen durch salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd nicht getrübt werden. (Duflos).

Chlorwasserstoffsaures Cinchonin, basisches, $2\overset{+}{Ci} . H_2 Cl_2$, (Regnault) krystallisirt leicht in glänzenden, durchsichtigen, geschoben vierseitigen, mit 3 oder 4 Flächen zugeschärften Säulen, oder in ästig aus einander laufenden Nadeln. Es schmilzt schon unter + 100°, ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr wenig löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen, in gelinder Wärme schmelzbaren Niederschlag.

Platinchlorid-Doppelsalz, $\overset{+}{Ci}H_2Cl_2 + PtCl_4$ (Duflos), gelbes, krystallinisches Pulver, löslich in 500 Thln. siedenden Wassers,

und daraus beim Erkalten sich zur Hälfte wieder ausscheidend. Nach der Analyse enthält es 26,80 Platin und 29,20 Chlor.

Jodwasserstoffsaures Cinchonin, basisches, $(2\overset{+}{Ci}.J_2H_2)$ + 2 aq. (Regn.), perlmutterglänzende, durchsichtige Nadeln, in Wasser ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Seine Lösung wird durch Quecksilberchlorid und durch Cyanquecksilber gefällt.

Schwefelsaures Cinchonin, a) neutrales, $(\overset{+}{Ci}.SO_3)$ + 4 aq., krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in wasserhellen Oktaëdern mit rhombischer Grundfläche, die oft an den Ecken abgestumpft, und parallel mit der längern Achse spaltbar sind. An trockner Luft verwittert es schwach, und in der Wärme verliert es 15,518 Proc. Wasser. Bei + 14° erfordern 100 Thle. dieses Salzes nur 46 Thle. Wasser, 90 Thle. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und 100 Thle. wasserfreien Alkohols zur Lösung. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

b) basisches, $(2\overset{+}{Ci}.SO_3)$ + 3 aq. (Regn.), krystallisirt leicht in kurzen, durchsichtigen, glasglänzenden, harten Prismen, nach Baup rhombischen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche oder mit 2 oder 3 flächiger Zuschärfung, und Kantenwinkeln von 97 und 83°. Oefters sind sie Zwillingskrystalle. Sie sind parallel mit den Seitenflächen spaltbar. Bis 100° erhitzt leuchten sie im Dunkeln wie das Chininsalz. Es ist luftbeständig, schmilzt etwas über + 100° und verliert bei + 120° 2 At. Wasser; weiter erhitzt, nimmt es eine schön rothe Farbe an und wird zersetzt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Thln. Wasser, in 6½ Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und in 11½ Thln. wasserfreien Alkohols; in Aether ist es unlöslich.

Unterschwefelsaures Cinchonin ist krystallisirbar und dem entsprechenden Chininsalz sehr ähnlich.

Phosphorsaures Cinchonin. Durch Verdunsten der Lösung wird es zuweilen in kleinen Krystallen, meistens als eine durchscheinende amorphe Masse erhalten, die, wenn man sie in Wasser legt, nach und nach krystallinisch wird. Es ist in Wasser leicht löslich.

Arseniksaures Cinchonin. Leicht lösliches, schwer krystallisirbares Salz.

Salpetersaures Cinchonin. $(2\overset{+}{Ci}.N_2O_5)$ + 3 aq. (Regn.) Beim Verdampfen der Auflösung scheidet es sich in ölartigen, nach dem Erkalten wachsähnlichen Tropfen aus, die in Berührung mit Wasser sich nach und nach zu Krystallen umsetzen. Die Krystalle bilden rectanguläre Säulen mit schief angesetzter Endfläche, und sind parallel mit den zwei breiteren perlmutterglänzenden Flächen spaltbar. In Wasser leicht löslich.

Chlorsaures Cinchonin. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, in gelinder Wärme schmelzbar, in stärkerer Hitze mit Heftigkeit verpuffend.

Jodsaures Cinchonin. $(2\overset{+}{Ci}.J_2O_5)$ + aq. (Regn.). Bildet lange, feine, seidenglänzende Nadeln, die bei + 120° heftig verpuffen; in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Kohlensaures Cinchonin existirt nicht. Der Niederschlag aus Cinchoninsalzen mit kohlensaurem Kali enthält nur dann etwas Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kali, wenn man letzteres bei der

Digitized by Google

Fällung im Ueberschuss angewandt hat. Beim Auflösen in Alkohol hinterlässt er dann kohlensaures Kali (Langlois).

Oxalsaures Cinchonin. Weifses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme etwas mehr löslich, leicht löslich in Weingeist und in freier Oxalsäure.

Weinsaures Cinchonin. Weifses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Essigsaures Cinchonin. Löst man Cinchonin in Essigsäure bis zur Sättigung auf, so behält die Flüssigkeit stets ihre saure Reaction. Wird sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner und durchscheinende Flitter aus, die neutral und in Wasser schwer löslich sind. Bis zur Trockne verdunstet, hinterlässt die Flüssigkeit eine gummiartige Masse, aus der Wasser eine sauer reagirende Verbindung auszieht, während ein neutrales Salz zurückbleibt.

Chinasaures Cinchonin erhält man aus seiner concentrirten Lösung bei längerem Stehen in seideglänzenden Nadeln; oft indess nur als warzenförmige, aus kleinen Körnern bestehende Masse. Er enthält 4 Atome Wasser (Baup). Löst sich bei + 15° in der Hälfte seines Gewichts Wasser; in Weingeist ist es weniger leicht löslich Aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die alkalisch reagiren, während die rückständige Flüssigkeit sauer ist. Die Krystalle werden von Wasser leicht aufgelöst, und aus der Lösung krystallisirt nach und nach eine Portion reines Cinchonin.

Gerbsaures Cinchonin Gelblich weifses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme leichter löslich, und beim Erkalten in durchsichtigen Körnern sich daraus abscheidend. *Schn.*

Cinin. Von Kahler und Alms im Wurmsamen (*Semen Cynae s. Cinae*) entdeckter krystallinischer Stoff. (S. Santonin.)

Cinnamëin. (Perubalsamöl) Zusammensetzung u. Formel:

78,70 C . . 6,10 H . . 15,20 O = $C_{54} H_{52} O_8$ Fremy.
80,97 C . . 5,78 H . . 13,50 O = $C_{16} H_{14} O_2$ Plantamour.

Zur Darstellung desselben wird Perubalsam vollständig mit wässriger Kalilösung verseift, in Wasser gelöst und das obenauf schwimmende Oel erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe desselben beim Verdampfen keinen harzigen Rückstand mehr giebt. Das Cinnamëin ist eine ölartige Flüssigkeit von hellgelber, ins Röthliche fallender Farbe, fast geruchlos, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwerer als Wasser. Auf Papier bewirkt es einen Fettfleck; entzündet brennt es mit rufsender Flamme. Es siedet bei 300 — 305° und destillirt zum Theil unverändert. Mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt oder mit trockuem Kalihydrat behandelt, entwickelt es Wasserstoffgas unter Bildung von cinnamylsaurem Kali und Peruvin, einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Auflösen in Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Mit einer alkoholischen Kalilösung erstarrt das Cinnamëin augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali. Nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares, farbloses Oel, welches Cinnamyläther (s. d. Art.) ist, und als letztes Product der Destillation Peruvin. Im Rückstand ist cinnamylsaures Kali. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinnamëin

Digitized by Google

in einen braunen harzähnlichen Körper verwandelt, der als eine Verbindung von Cinnamëin mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann. Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnameïn in Chlorbenzoyl und in eine ölartige, chlorfreie Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen lässt.

Nach Fremy enthält das Cinnameïn öfters einen krystallinischen Körper, der sich absetzt, wenn man das Cinnamëin mit schwachem Alkohol behandelt und dann auf mehre Grade unter 0° erkältet. Er nannte ihn Metacinnameïn und fand seine Zusammensetzung $= C_{18}H_{16}O_2$, also isomer mit Cynnamilwasserstoff. Plantamour konnte aus dem nach oben gegebener Weise dargestellten Cinnamëin beim Erkälten auf — 12° keine Krystalle erhalten. (*S. Ann. d. Pharm.* Bd. 30. S. 324 — 349.)

S.

Cinnamen. Laurent betrachtet einen Kohlenwasserstoff $= C_{18}H_{18}$ als hypothetisches Radical des Cinnamyls, der Cinnamylsäure u. s. w. (S. *Ann. de Chim. et de Phys. Fevr.* 1836. *p.* 125 — 146.) *S.*

Cinnamol, Product der trocknen Destillation von 1 Thl. Zimmetsäure mit 3 Thln. trocknem Kalkhydrat oder 4 Thln. Aetzbaryt. Von Simon und Marchand ist derselbe Körper Cinnamomin, von Gerhardt und Cahours Cinnamen genannt worden.

Formel: $C_{16}H_{16}$. — Specif. Gew. des Dampfs $= 3{,}57$ (Gerh. und Cahours). Unter den Producten der Destillation ist zuerst Wasser, dann ein klares Oel, welches gegen das Ende der Operation gelbbräunlich wird. Man rectificirt es, wobei eine gelbbraune, schwere Flüssigkeit zurückbleibt, und behandelt es mit Chlorcalcium, bis Kalium davon nicht mehr verändert wird. Das Cinnamol ist leicht, farblos, stark irisirend, nach Bittermandelöl und Steinöl zugleich riechend und ähnlich schmeckend, dabei heftig brennend. Spec. Gew. $= 0{,}88$; Siedpunkt 89°; nach Gerhardt und Cahours siedet es bei 140° Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bildet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, beim Zusatz von Wasser, einen weifsen Körper (Sulfocinnamid), mit Salpetersäure, ohne Gasentwickelung, ein nach Bittermandelöl riechendes Oel (Nitrocinnol?) und bei Behandlung des Cinnamols mit Chlorgas entstehen krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindungen. Das Bromcinnamen, $C_{16}H_{16}Br_4$, bildet farblose Nadeln, die von Kali unter Bildung von Bromkalium und einem andern bromhaltigen Product zersetzt werden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 38. *S.* 98 und *Arch. d. Pharm. XX. p.* 159 — 180.) *S.*

Cinnamomin s. Cinnamol.

Cinnamyl. Hypothetisches Radical des Zimmetöls und der Zimmetsäure. Symb.: Ci. Formel: $C_{18}H_{14}O_2$.

Nach der Untersuchung von Dumas und Peligot (*Ann. d. Pharm. Bd.* 14. *S.* 50) ist das ceylonische Zimmetöl der Formel: $C_{18}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Das Verhalten dieses Oels gegen verschiedene Agentien und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Producte, veranlasste diese Chemiker, in dem Zimmetöl ein Radical anzunehmen, auf ähnliche Weise, wie dies in Bezug auf das Bittermandelöl geschehen ist. Jenes Radical bildet die Reihe:

Digitized by Google

Cinnamyl, $Ci = C_{18}H_{14}O_2$.
Cinnamylwasserstoff, $CiH_2 = C_{18}H_{14}O_2 + H_2$.
(Zimmetöl.)
Cinnamylwasserstoff-, $CiH_2 + N_2O_5 + aq = C_{18}H_{14}O_2, H_2 + N_2O_5, + aq$.
salpetersaurer.
Cinnamylchlorür. $CiCl_2 = C_{18}H_{14}O_2 + Cl_2$.
Cinnamylsäure, $CiO = C_{18}H_{14}O_3$.
(wasserfreie Zimmetsäure.)

Das Cinnamyl ist ein Radical von geringer Beständigkeit, denn seine Verbindungen werden sowohl durch Kali, als durch heifse Salpetersäure, in Benzoylwasserstoff und Benzoësäure übergeführt, was bei der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Cinnamyls und Benzoyls leicht Erklärung finden könnte, denn $C_{18}H_{14}O_2 - C_4H_4 = C_{14}H_{10}O_2 =$ Benzoyl. Mulder (in *Ann. d. Pharm. Bd.* 34. *S.* 147), der ganz frisch destillirtes Zimmetöl untersuchte, fand dessen Zusammensetzung $= C_{20}H_{22}O_2$. Er betrachtet dasselbe als das Oxydhydrat des Radicals: $C_{20}H_{20}$, dessen Moleküle jedoch nur schwach mit einander vereinigt sind, daher unter Einfluss des Sauerstoffs der Atmosphäre daraus leicht verschiedene Producte gebildet werden, worunter neben Cinnamylsäure ($C_{18}H_{14}O_3$) und zwei Harzen (Alphaharz $= C_{12}H_{10}O$, und Betaharz $= C_{15}H_{15}O_2$) namentlich das von Dumas und Peligot untersuchte Oel $= C_{18}H_{16}O_2$ befindlich ist. Mulder glaubt daher, dass zu den Untersuchungen der beiden Chemiker nicht frisch destillirtes, sondern älteres, durch den Einfluss der Luft verändertes Zimmetöl diente. Diese Zersetzung des Oels geht schon in der Rinde vor sich, deren Farbe von den rothen Harzen bedingt wird (vergl. Zimmetöl). *S.*

Cinnamyläther (Zimmtäther). Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}O_4$. Formel: $C_{18}H_{14}O_3 + C_4H_{10}O$ (Marchand und Herzog).

Der Aether wird bei der Destillation von 4 Thln. absoluten Alkohols mit 2 Thln. Zimmetsäure und 1 Thl. Salzsäure, nach mehrmaligem Zurückgiefsen des Destillats, als ölige Flüssigkeit in der Retorte erhalten, und wird mit Wasser geschüttelt und über Bleioxyd rectificirt. Er ist wasserhell, von 1,13 spec. Gewicht und siedet bei 260°. Von Kali wird der Aether leicht in Zimmetsäure und Alkohol zerlegt; von rauchender Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Plantamour erhielt Cinnamyläther, als er Cinnameïn mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung der Destillation unterwarf. Der Aether geht zu Anfang der Destillation über, während später ein leichtes Oel (Peruvin) erhalten wird. Nach Plantamour siedet der Cinnamyläther bei 205°, und wird von Kalihydrat erst dann in Alkohol und Zimmetsäure zerlegt, wenn er damit bis zur Trockne erhitzt wird.

Die merkwürdige Entstehung dieses Aethers in einer Flüssigkeit, die freies Kali enthält, ist, wie die des Kohlensäureäthers, unerklärt (s. *Ann. d. Pharm Bd.* 30. *S.* 343). *S.*

Cinnamylchlorür (Chlorcinnamyl), $C_{18}H_{14}O_2 + Cl_2$ (?). Wenn chinesisches Zimmetöl mit Chlor behandelt wird, so erhitzt es sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure, es färbt sich braun, wird sodann wieder farblos und verdickt sich. In diesem Zustande der Destillation unterworfen, liefert es zuerst einige Tropfen einer sehr flüssigen, farblosen Flüssigkeit, welche, mit etwas Kalilösung vermischt, augenblicklich und vollständig zu einem krystallinischen Salz, wahrscheinlich

Digitized by Google

zu zimmetsaurem Kali, erstarrt. Dumas und Peligot vermuthen, dass dieser flüssige Körper das dem Cinnamylwasserstoff entsprechende Chlorür sey; allein ungeachtet er in jenem Zeitpunkt reichlich gebildet zu seyn scheint, konnten sie ihn doch auf keine Weise in hinreichender Menge isoliren, um ihn zu untersuchen. Bei fortgesetzter Destillation folgt bald eine gelbe Flüssigkeit, die mit Kali nicht vollständig krystallinisch wird, sondern stets einen öligen chlorhaltigen Rückstand lässt und in ihrer Zusammensetzung dem Chlorocinnos sich nähert. *S.*

Cinnamylsäure (Zimmetsäure). Entdeckt von Dumas und Peligot.

Symb.: CiO; Formel der wasserfreien $= C_{18}H_{14}O_2 + O$.
" " krystallisirten $= C_{18}H_{14}O_3 + aq$.

Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmetöl lange der Luft ausgesetzt wird, sodann im Zimmetwasser und bei Behandlung des Cinnameïns (Perubalsamöls) mit Kalilösung. Zu diesem Ende erwärmt man das Cinnameïn gelinde mit einer alkoholischen Kalilösung, dampft zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, wo die Cinnamylsäure nach dem Erkalten krystallisirt und dann durch wiederholte Krystallisationen gereinigt wird. Nach E. Simon erhält man die Zimmtsäure sehr vortheilhaft aus dem flüssigen Storax. 20 Thle. desselben werden mit 14 Thln. krystallisirten kohlensauren Natrons und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt. Wenn man nicht zugleich Styracin erhalten will, ist es noch vortheilhafter, kaustisches Natron anzuwenden. In der Retorte bleibt eine alkalische Lösung von zimmetsaurem Natron mit Harz in Natronlauge gelöst zurück. Diese wird mit Schwefelsäure vorsichtig so lange versetzt, bis ein bleibender Niederschlag, zum gröfsten Theil aus Harz bestehend, sich zu bilden beginnt. Dieser wird abfiltrirt und durch Uebersättigen der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure die Zimmetsäure vollständig gefällt; sie wird in viel Wasser unter Zusatz von etwas Natron gelöst, die Fällung mit Schwefelsäure wiederholt, der ganz weifse Niederschlag von Zimmtsäure in Alkohol gelöst, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in grofsen rhombischen Prismen krystallisirt, welche nach den breiten Seitenflächen vollkommen spaltbar sind. Aus Cinnameïn dargestellt erhält man sie in einer andern, jedoch verwandten Krystallform, in allen übrigen Eigenschaften mit der aus flüssigem Storax erhaltenen identisch. Sie besitzt einen schwachen, aromatischen, kratzenden Geschmack, ist in kaltem und heifsem Wasser schwieriger löslich als Benzoësäure, ist ziemlich hart, leicht zerreiblich, schmilzt bei 129°, siedet bei 296° und destillirt in Gestalt eines schweren Oels, das im Retortenhals zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei einer weniger hohen Temperatur sublimirt sich die Säure.

Die Mutterlauge, aus welcher die aus Cinnameïn bereitete Cinnamylsäure krystallisirt ist, liefert beim Eindampfen blumenkohlähnliche Krystalle einer neuen Säure, der Kohlenbenzoësäure $= C_{15}H_{14}O_4$ (*Plantamour. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 27. *S.* 329 u. *Bd.* 30. *S.* 324-349).

Beim Zusammenbringen von farbloser, concentrirter Salpetersäure mit Cinnamylsäure in der Kälte entsteht Zimmtsalpetersäure; beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird die Cinnamylsäure in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoësäure verwandelt, aus

Digitized by Google

welcher letztern durch weitern Einfluss der Salpetersäure eine neue stickstoffhaltige Säure, die Nitrocinnolsäure entsteht, deren Zusammensetzung nach Marchand $C_{14}H_{10}N_2O_8$ ist. Sie wird auch durch directe Behandlung der Benzoësäure mit Salpetersäure erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure, mit Chlor, Brom und Jod bildet die Cinnamylsäure nach Herzog (im *Arch. f. Pharm. XX. p.* 159-180) eigenthümliche, saure Verbindungen, die von ihm Zimmetschwefelsäure, sodann Chlor-, Brom-, Jod-, Zimmetsäure genannt, aber nicht näher untersucht und analysirt worden sind. Mit Kalkhydrat destillirt giebt die Cinnamylsäure einen öligen Körper, das Cinnamol oder Cinnamomin. *S.*

Cinnamylsaure Salze (Zimmetsaure Salze). Dieselben sind von Herzog (*Arch. d. Pharm. XX. p.* 459—180) näher untersucht worden. Die Cinnamylsäure ist einbasich und bildet saure, neutrale, basische und Doppelsalze. Die neutralen (welche zum Theil krystallisiren und dann stets zwei- und eingliedrig) sind alle mehr oder minder löslich, mit Ausnahme des Silbersalzes, das in reinem Wasser vollkommen unlöslich ist. Von Säuren werden die Salze unter Abscheidung von Cinnamylsäure zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure werden sie unter Zimmet- und Bittermandelölgeruch, von Schwefelsäure ohne diesen gebräunt. Für sich erhitzt geben sie, unter Bittermandelgeruch, kohlensaure Salze. Cinnamylsaures Ammoniak, $CiO + N_2H_6 + aq.$ Cinnamylsaures Kali, $CiO + KO + aq.$ Verliert bei 120° sein Wasser. Cinnamylsaures Natron, $CiO + NaO + aq.$, giebt bei 110° Wasser ab Cinnamylsaurer Baryt, Kalk, Strontian, $CiO + BaO$ (CaO, SrO) $+ 2aq.$ Schwer lösliche, krystallinische Niederschläge, die bei 100° — 110° 2 At. Wasser verlieren. Cinnamylsaures Manganoxydul schiefst aus der heifsen, wässrigen Lösung in goldgelben Krystallen an. Cinnamylsaures Eisenoxyd und Oxydul, blassgelbe, schwer lösliche Niederschläge. Cinnamylsaures Bleioxyd, $CiO + PbO$. Weifs, krystallinisch, etwas löslich in Wasser. Cinnamylsaures Silberoxyd, $CiO + AgO$. Weifser, käsiger Niederschlag. Schwach salziges Wasser löst ihn ein wenig auf. *S.*

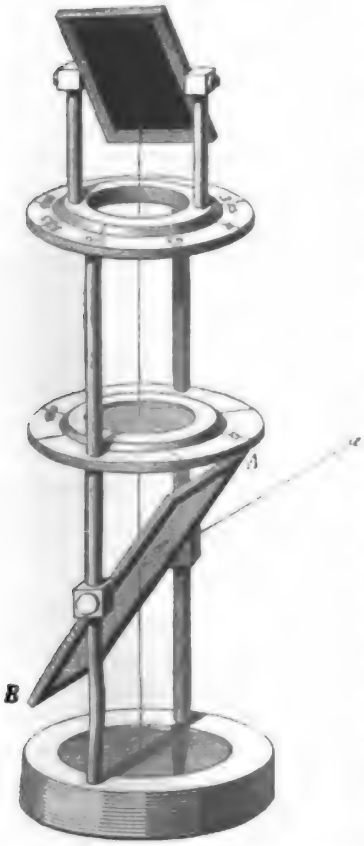
Cinnamylwasserstoff ($C_{18}H_{14}O_2 + H_2$) ist nach Dumas und Peligot das ceylonische Zimmetöl. Mit concentrirter, farbloser Salpetersäure zusammengebracht, erstarrt dieses Oel zu einer krystallinischen Masse, die durch Pressen zwischen Fliefspapier von einem rothen, öligen Körper befreit wird und nach Dumas und Peligot salpetersaurer Cinnamylwasserstoff $= C_{18}H_{14}O_2H_2 + N_2O_5$, aq. ist. Mulder fand ihre Zusammensetzung $= C_{18}H_{18}N_2O_7$, oder $C_{18}H_{16}O_3 + N_2O_3$, aq. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und scheidet ein Oel ab, dessen Zusammensetzung, nach Mulder, der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ entspricht und daher gleichfalls Cinnamylwasserstoff genannt werden könnte. Fremy erhielt beim Erkälten des Cinnameïns bis mehre Grade unter 0° Krystalle, die ebenfalls genau die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs haben und von ihm Metacinnameïn genannt wurden (s. Zimmetöl und *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 34. *S.* 147). *S.*

Circularpolarisation, Kreispolarisation ist das eigenthümliche Vermögen des Bergkrystalls und mehrer Flüssigkeiten,

die Polarisationsebene polarisirter Strahlen, welche durch sie hindurchgehen, um einen Winkel zu drehen, welcher mit der Natur der Farbe und der Dicke der durchlaufenen Schicht sich ändert.

Um die Erscheinungen der Kreispolarisation zu studiren ist unter allen Polarisationsapparaten der Nörremberg'sche der bequemste. Er ist in Fig. 14 in 1/4 der natürlichen Gröfse dargestellt. In einem runden Fufsgestell, welches nicht zu leicht seyn darf, damit der Apparat die nöthige Stabilität erhält, befinden sich am Rande, diametral einander gegenüberstehend, zwei Stäbe, zwischen denen ein Rähmchen angebracht ist, welches eine Platte von geschliffenem Spiegelglase einschliefst. Dieses Rähmchen und mit ihm der Spiegel, ist mittelst zweier Zapfen um eine horizontale Axe drehbar, so dass man dem Spiegel jede beliebige Lage gegen die Richtung des Bleiloths geben kann. Der Spiegel wird jedoch gewöhnlich in einer solchen Lage festgestellt, dass seine Ebene einen Winkel von 34° mit der Verticalen macht. Fällt bei dieser Stellung des Spiegels ein Lichtstrahl *ab* in einem Winkel von 34° auf den Spiegel, so geht er zum Theil durch das Glas hindurch, und diesen Theil haben wir weiter nicht zu betrachten, zum Theil aber wird er in der Richtung *bc* vertical nach unten reflectirt. Dieser reflectirte Strahl ist nun polarisirt, eine durch die Linien *ab* und *bc* gelegte verticale Ebene ist seine Polarisationsebene.

Fig. 14.



Auf dem Fufsgestell befindet sich in wagerechter Lage ein gewöhnlicher auf der Rückseite belegter Spiegel, den der polarisirte Strahl *bc* rechtwinklig trifft; er wird also in derselben Richtung zurückgeworfen, in welcher er gekommen war, geht durch den Polarisationsspiegel hindurch, und gelangt in verticaler Richtung zum obern Theile des Apparates. Die oberen Enden der Stäbe (der mittlere Theil des Apparates mag vor der Hand noch unberücksichtigt bleiben) tragen einen in Grade getheilten Ring. Der Nullpunkt dieser Theilung liegt so, dass wenn man sich durch die Theilstriche 0 und 180° eine Verticalebene gelegt denkt, diese Ebene mit der Reflexionsebene des untern Spiegels, also mit der Polarisationsebene der durch den untern Spiegel polarisirten Strahlen, zusammenfällt. In diesem getheilten Ring ist ein anderer drehbar, auf welchem diametral gegenüberstehend zwei Säulchen angebracht sind, zwischen welchen ein Spiegel von schwarzem Glas oder ein auf der Rückseite geschwärzter Spiegel eben so befestigt ist, wie der untere Polarisationsspiegel zwischen den Stäben; wie der untere um eine horizontale Axe drehbar, kann der schwarze Spiegel leicht so gestellt werden, dass er einen Winkel von 34° mit der Vertikalen macht.

Der drehbare Ring, auf welchem die Säulchen stehen, ist am Rande etwas zugeschärft, und gerade in der Mitte der vordern Hälfte des Rin-

Digitized by Google

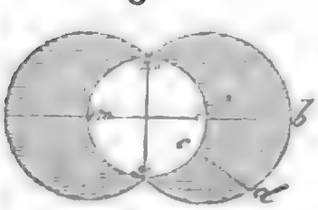
ges ist eine Linie, ein Index, auf die Zuschärfung gezogen Eine durch diesen Index und den Mittelpunkt des Ringes gelegte Vertikalebene fällt mit der Reflexionsebene des schwarzen Spiegels zusammen. Dreht man den Ring, welcher den obern Spiegel trägt, so, dass der Index mit dem Nullpunkt der Theilung zusammenfällt, so fallen die Reflexionsebenen des obern und des untern Spiegels zusammen. Dasselbe ist der Fall, wenn der Index bei 180° steht. Wenn der Index bei 90° (wie in unserer Figur) oder bei 270° steht, so macht die Reflexionsebene des obern Spiegels einen rechten Winkel mit der Reflexionsebene des untern Polarisationsspiegels.

Die Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation, welche man an diesem Apparate beobachten kann, sind folgende. Wenn beide Spiegel parallel stehen, wenn also der Index des den schwarzen Spiegel tragenden Ringes bei 0° steht, so reflectirt der obere Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen, das Gesichtsfeld ist also hell. Dreht man aber den Zerlegungsspiegel (so wird gewöhnlich der obere Spiegel genannt) aus dieser Lage heraus, so nimmt die Intensität des durch ihn reflectirten Lichtes mehr und mehr ab, und wird 0, wenn der Index bei 90° steht. In dieser Stellung reflectirt der schwarze Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen nicht mehr, das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Dreht man noch weiter, so wird es allmälig wieder heller, und wenn der Index bei 180° steht, ist die Lichtstärke wieder derjenigen gleich, die bei 0° beobachtet wurde. Das Licht nimmt jedoch wieder ab, wenn man noch über 180° hinausdreht, das Gesichtsfeld wird zum zweitenmale dunkel, wenn der Index bei 270° steht.

Es versteht sich von selbst, dass während dieser ganzen Drehung die Richtung des schwarzen Spiegels gegen die Vertikale unverändert bleiben muss. In allen Lagen macht der obere Spiegel einen Winkel von 34° mit der Vertikalen.

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen lässt sich so leicht übersehen, dass es nicht nöthig wäre sie noch weiter anschaulich zu machen, allein des bessern Verständnisses der complicirteren Erscheinungen der Kreispolarisation wegen, wollen wir auch diese einfachen Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation graphisch darstellen.

Fig. 15.



In Fig. 15. stellt die Verlängerung der Radien des Kreises bis zu der Curve, welche die ganze Figur begrenzt, die Intensität des reflectirten Lichtes für die verschiedenen Stellungen des obern Spiegels dar. Es repräsentiren also die Linien *ob* und *cd* die Intensitäten des reflectirten Lichtes, wenn der Index bei 0 oder bei 45° steht. Es ist *cd* kleiner als *ob*, weil in letzterer Stellung weniger Licht reflectirt wird als in der ersten. Man übersieht in der Figur sehr deutlich, dass für 90° und 270° die Intensität des reflectirten Lichtes Null, für 0° und 180° aber ein Maximum ist.

Bringt man einen Körper, welcher die Eigenthümlichkeit der Kreispolarisation besitzt, zwischen die beiden Polarisationsspiegel, so beobachtet man nun an dem obern ganz andere Erscheinungen: in allen Stellungen des Zerlegungsspiegels erscheint der eingeschobene Körper farbig, und zwar ändern sich die Farben mit der Stellung des obern Spiegels und mit der Dicke des eingeschobenen Körpers. Um den zu untersuchenden Körper aufzunehmen, dient der in der Mitte des Apparates an-

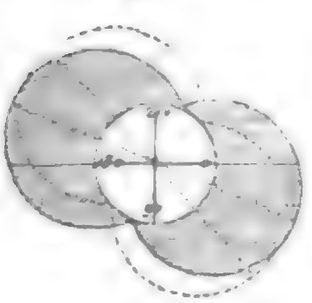
gebrachte und mit einer Glasplatte verschlossene Ring. Für andere Untersuchungen muss dieser Ring in horizontaler Ebene, also um eine verticale Axe drehbar seyn; für die Untersuchungen der Kreispolarisation können wir von dieser Drehbarkeit ganz abstrahiren. Es ist klar, dass wenn man irgend einen durchsichtigen Körper auf dieses Tischchen legt, die von unten kommenden und durch den Spiegel *AB* polarisirten Strahlen erst durch diesen aufgelegten Körper gehen müssen, bevor sie zum Zerlegungsspiegel gelangen. Legt man auf das Tischchen eine senkrecht auf die krystallographische Hauptaxe geschnittene Platte von Bergkrystall, so erscheint ihr Bild in dem schwarzen Spiegel lebhaft gefärbt, und zwar ändert sich die Farbe, wenn der obere Spiegel gedreht wird. In keiner Stellung des Zerlegungsspiegels erscheint die Krystallplatte ganz farblos hell oder dunkel.

Die Farbenveränderungen, welche man beobachtet, wenn der obere Spiegel gedreht wird, folgen in einer bestimmten Ordnung auf einander, nämlich in derjenigen der prismatischen Farben. Man hat Bergkrystallplatten, bei welchen man den Zerlegungsspiegel nach der rechten Seite hin, also in der Richtung von 0 nach 90° hin drehen muss, damit Roth in Gelb, Gelb in Grün, Grün in Blau und Blau in Violett übergeht; bei anderen Bergkrystallplatten aber muss man den Zerlegungsspiegel in der entgegengesetzten Richtung drehen, damit die Farben in derselben Ordnung auf einander folgen. Man unterscheidet deshalb rechts und links drehende Bergkrystallplatten.

Um den Zusammenhang dieser brillanten Farbenerscheinungen zu übersehen, müssen wir statt des weifsen Lichtes einfarbiges anwenden. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man durch ein gefärbtes Glas von möglichst homogener Farbe nach dem Zerlegungsspiegel sieht. Die Erscheinung, welche man alsdann beobachtet, ist wieder ganz so einfach, wie vor dem Einlegen der Krystallplatte. Nehmen wir an, man hätte durch eine rothe Glasplatte gesehen, so wird man wieder für zwei einander diametral gegenüberliegende Punkte des Theilkreises das Gesichtsfeld ganz dunkel sehen, an zwei anderen um 90° von diesen entfernten Punkten aber ein Maximum von rothem Licht. Die Punkte dieser Maxima und Minima sind aber nicht mehr 0°, 90°, 180° und 270°, sondern andere, deren Lage von der Dicke der angewandten Platte abhängt.

Die eingelegte Platte sey rechts drehend und 1 Millimeter dick, so findet man das Maximum des rothen Lichtes bei 19 und 199°; das Gesichtsfeld erscheint aber dunkel bei 109 und 289°. Fig. 16. stellt die Veränderungen der Lichtintensität graphisch dar, welche man beobachtet, wenn der Zerlegungsspiegel ringsherum gedreht wird. Diese Figur unterscheidet sich von Fig. 15 nur dadurch, dass die ganze Intensitätscurve um 19° nach der rechten Seite hin gedreht ist. Durch die eingelegte Krystallplatte ist also die Polarisationsebene der von unten kommenden Strahlen um 19° nach der Rechten gedreht worden.

Fig. 16.



Für alle anderen Farben des Spectrums ist die Drehung der Polarisationsebene nach der rechten Seite hin durch dieselbe 1 Mm. dicke Quarzplatte noch gröfser. Hätte man z. B. das vom schwarzen Spiegel reflectirte Licht durch ein grünes Glas untersucht, so würde man die

Maxima der Intensität bei 28 und bei 208°, die Minima aber bei 118° nnd 298° gefunden haben. Die Maxima und Minima der violetten Strahlen sind noch um 13° weiter nach der rechten gedreht als die grünen. In Fig. 16 stellt die punktirte Linie die Intensitätencurve für das violette Licht dar.

Die folgende Tabelle giebt nach Biot's Messungen genau den Drehungsbogen der verschiedenen einfachen Strahlen für eine senkrecht auf die Axe geschnittene, 1 Millimeter dicke Bergkrystallplatte.

Benennung des einfachen Strahls.	Drehungsbogen in Sexagesimalgraden.
Aeufserstes Roth	17,5°
Grenze des Roth u. des Orange	20,5
— Orange u. Gelb . .	22,3
— Gelb u. Grün . .	25,7
— Grün u. Blau . .	30,0
— Blau u. Indigo . .	34,6
— Indigo u. Violett .	37,7
— äufsersten Violett .	44,1

Daraus ergeben sich die Drehungsbogen für die mittleren Strahlen jeder Farbe, wie folgt:

Roth . . . . 19°	Blau . . . . 32°
Orange . . 21°	Indigo . . . 36°
Gelb . . . . 25°	Violett . . . 41°
Grün . . . 28°	

Die hier angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf eine Quarzplatte von der angegebenen Dicke. Die Drehung aber wächst in demselben Verhältniss wie die Dicke der Platte. Für eine 2 Mm. dicke Quarzplatte beträgt also die Drehung für rothe Strahlen 38°, für violette 82°.

Wenn man nun aber das Bild der Quarzplatte im Zerlegungsspiegel ohne Anwendung eines farbigen Glases betrachtet, so begreift man nach dem Vorhergehenden sehr wohl, dass es in allen Lagen des obern Spiegels gefärbt erscheinen muss, und zwar sind die nun beobachteten Farben nicht mehr reine prismatische, sondern Mischfarben, deren Nüance davon abhängt, welche der prismatischen Farben für irgend eine Stellung des Zerlegungsspiegels mit gröfserer oder geringerer Intensität erscheinen. Ganz dunkel kann das Gesichtsfeld nicht mehr werden, denn wenn auch eine Farbe im Minimum ihrer Intensität ist, so sind es doch die anderen nicht. Eben so wenig erscheint die Platte an irgend einer Stelle ganz farblos und hell.

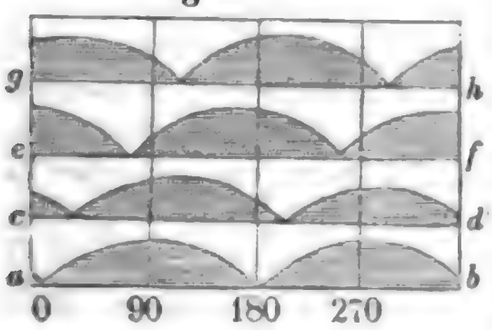
Die angegebenen Data reichen vollkommen hin, um die Farbenerscheinungen schon im voraus zu bestimmen, welche man an einer Quarzplatte von gegebener Dicke beobachten wird. Wir wollen eine solche Bestimmung beispielsweise für eine 5 Mm. dicke Platte ausführen. Der Drehungsbogen für die einzelnen farbigen Strahlen ist leicht zu berechnen, die oben angegebenen Zahlen sind nur mit 5 zu multipliciren, und so ergeben sich die folgenden Werthe der Drehungsbogen:

Roth . . . 95	Blau . . . 160
Gelb . . . 115	Violett . 205

Die Intensitätencurven der einzelnen Farben lassen sich auf dieselbe Weise construiren wie in Fig. 16. Der leichtern Uebersicht we-

gen wollen wir uns aber die Kreisperipherie in eine grade Linie entwickelt denken. In Fig. 17 stellt die grade Linie *ab* die entwickelte Peripherie dar, und die Länge der auf jedem Punkte von *ab* zu errichtenden Perpendikel bis zur krummen Linie stellt die Intensität des rothen Lichtes dar, wie man sie am obern Spiegel beobachtet, wenn eine 5 Mm. dicke Quarzplatte eingelegt ist. Diese Intensität ist ein Maximum bei 95° und 275°, sie ist Null bei 5° und 185°.

Fig. 17.



Auf der graden Linie *cd*, welche ebenfalls die entwickelte Peripherie darstellt, ist die Intensitätencurve für die gelben Strahlen construirt, welche der für die rothen ganz gleich ist, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass die Lage der Maxima und Minima verschoben ist. Eben so ist auf der Linie *ef* die Intensitätencurve für blaue, auf *gh* für violette Strahlen construirt, und zwar ist die Lage der Maxima und Minima durch die so eben berechnete Gröfse der Drehungsbogen bestimmt. So ist z. B. für Violett ein Maximum bei 205°, das andere bei 25°.

Betrachtet man diese vier Intensitätencurven zusammen, so kann man sich daraus ein Urtheil über die zu beobachtenden Farbenerscheinungen bilden. Bei 0°, wenn also der obere Spiegel mit dem untern parallel ist, sind Blau und Violett vorherrschend, Roth und Gelb sehr schwach. Wenn man nach der Rechten dreht, so nimmt der Einfluss, den Roth, Gelb, Grün und Blau ausüben, ab, während Violett noch zunimmt. Bald, bei 5°, erreicht Roth sein Minimum. Bei 25° ist Violett im Maximum, alle anderen Farben ziemlich weit von ihrem Maximum entfernt; bei 25° ist also eine sehr entschieden violette Färbung zu beobachten. Bei weiterer Drehung nimmt der Einfluss von Roth, aber auch der von Gelb, stark zu, die violette Färbung wird also in eine rothe übergehen; bei 95° ist Roth am stärksten vorherrschend, aber doch schon bedeutend mit Gelb untermischt. Bei fernerm Drehen nimmt das Gelb noch mehr zu; nach dem Gelb wird Grün und bei 160° Blau vorherrschend. Von 180° an wiederholt sich dieselbe Reihe von Erscheinungen.

Die Farbenerscheinungen, welche die Kreispolarisation hervorbringt, haben also darin ihren Grund, dass der Zerlegungsspiegel, in welcher Stellung er sich auch befinden mag, nicht alle prismatischen Farben in gleichem Verhältniss reflectirt, dass also, wenn eine Farbe auch vollständig reflectirt wird, andere weniger vollständig oder gar nicht reflectirt werden. Nicht für alle Dicken der Bergkrystallplatten ist aber die Erscheinung der Farben gleich brillant; bei ganz dünnen und bei ganz dicken Platten sind kaum Spuren von Färbung wahrzunehmen. Die Ursache davon lässt sich leicht übersehen.

Man nehme eine Quarzplatte von ¼ Mm. Dicke, so beträgt der Drehungsbogen für rothe Strahlen ungefähr 5°, für violette Strahlen 10°. Die Drehungsbogen für alle anderen farbigen Strahlen fallen also zwischen 5 und 10°, die Maxima aller Strahlen liegen also sehr nahe beisammen, und wenn die rothen Strahlen im Maximum ihrer Intensität sind, sind alle anderen ihrem Maximum so nahe, dass das Roth nicht merklich vorherrschen kann, die Platte wird also fast ganz weifs erscheinen. Eben so liegen alle Minima sehr nahe zusammen, nämlich zwischen 95 und 100°, hier also wird das Gesichtsfeld fast dunkel seyn. Es ist klar, dass, je dünner die Platte wird, die Erscheinung sich immer mehr

derjenigen nähert, welche man ohne die zwischengelegte Platte beobachtet.

Auch sehr dicke Platten erscheinen, wie schon bemerkt wurde, farblos, jedoch ist die an ihnen beobachtete Erscheinung wesentlich von derjenigen sehr dünner Platten verschieden. Wie wir oben gesehen haben, erscheint eine ganz dünne Platte im Zerlegungsspiegel fast ganz hell und farblos, wenn er bei 0° steht; wenn der Spiegel gedreht wird, nimmt die Helligkeit ab, und erreicht etwas über 90° hinaus ihr Minimum; bei sehr dicken Platten beobachtet man aber durchaus keine Veränderung in der Intensität des Lichtes, wenn der obere Spiegel gedreht wird; in allen Stellungen dieses Spiegels erscheint die Platte stets gleich hell, allein immer weniger hell als eine ganz dünne Platte, wenn der Spiegel bei 0 oder 180° steht.

Auch dies lässt sich leicht erklären. Mit zunehmender Dicke der Platte wächst der Drehungsbogen für jede Farbe, mithin auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen je zweier Farben. Nach der oben angeführten Tabelle ist für eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äufsersten violetten und der äufsersten rothen Strahlen 44,1 — 17,5 = 26,6°. Für eine 2mal, 3mal so dicke Platte ist auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äufsersten rothen und violetten Strahlen 2mal, 3mal so grofs Mit zunehmender Dicke kann aber auch diese Differenz bis auf 180° wachsen (es ist dies der Fall, wenn die Quarzplatte 6,76 Mm. dick ist, denn 6,76 × 26,6 = 180); wenn aber der Drehungsbogen zweier Farben um 180° verschieden ist, so fallen die Maxima und Minima beider Farben vollkommen zusammen; bei einer Quarzplatte, welche 6,76 Mm. dick ist, nimmt der Einfluss, welchen die rothen und die violetten Strahlen auf die Färbung ausüben, in gleichem Mafse ab und zu, wenn man den obern Spiegel dreht. Der Drehungsbogen der Strahlen, welche ungefähr an der Grenze zwischen Blau und Grün liegen, ist das Mittel zwischen dem Drehungsbogen der rothen und der violetten Strahlen; in einer Platte von 6,76 Mm. Dicke also erscheinen die blaugrünen Strahlen im Maximum, wenn die rothen und die violetten im Minimum sind und umgekehrt. Für eine Quarzplatte, deren Dicke 2 × 6,76, also 13,52 Mm. beträgt, ist die Differenz der Drehungsbogen der rothen und blaugrünen Strahlen 180°, eben so grofs ist aber auch die Differenz der Drehungsbogen der blaugrünen und violetten Strahlen. An einer solchen Platte erscheint also Roth, Blaugrün und Violett gleichzeitig im Maximum, keine dieser drei Farben kann also entschieden vorherrschen. Bei einer Quarzplatte von 27 Mm. Dicke ist die Differenz der Drehungsbogen der äufsersten rothen und mittleren gelben Strahlen 180°. Eben so grofs ist für diese Platte die Differenz der gelben und blaugrünen Strahlen, der blaugrünen und indigofarbigen, der indigofarbigen und violetten. Roth, Gelb, Blaugrün, Indigo und Violett wirken also bei dieser Platte ganz gleichmäfsig zur Färbung mit. Wenn diese Farben im Maximum sind, so geben sie zusammen eine Farbe, die nur wenig von Weifs unterschieden ist; sind sie aber im Minimum, so herrschen Orange, Grün, Blau und die Strahlen zwischen Indigo und Violett vor, und auch diese geben zusammen fast Weifs; schon bei dieser Platte kann man also kaum eine Veränderung im Teint der Platte wahrnehmen, wenn man den obern Spiegel dreht, und begreiflicherweise nähert sich die Farbe der Platte

noch mehr dem reinen farblosen Weifs, wenn die Dicke noch mehr zunimmt.

Die Erscheinungen, welche man an einer linksdrehenden Quarzplatte beobachtet, unterscheiden sich von denen einer gleich dicken rechtsdrehenden Quarzplatte dadurch, dass man von 0° nach der linken Seite hin, also von 0° über 270° nach 180° den Zerlegungsspiegel drehen muss, um die Farbenerscheinungen in derselben Ordnung zu sehen, als ob man bei der rechtsdrehenden von 0° über 90° nach 180° hin gedreht hätte. Auch mehre Flüssigkeiten, z. B. das Terpentinöl, das Citronenöl, die Auflösungen des Camphers in Alkohol, der Zuckersyrup u. s. w. besitzen die Eigenschaft der Kreispolarisation Um sie dem Versuch zu unterwerfen, gieſst man sie in Röhren, welche oben offen sind und unten durch eine ebene Glasplatte verschlossen werden. Das Rotationsvermögen solcher Flüssigkeiten ist weit schwächer als das des Bergkrystalls, d. h. eine Quarzplatte von geringer Dicke bringt dieselben Erscheinungen hervor, wie eine flüssige Säule von ziemlich bedeutender Höhe. Eine Quarzplatte zeigt dieselben Farben wie eine 68mal so hohe Säule von Terpentinöl. Da aber dünne Quarzplatten nur wenig brillante Farben zeigen, so ist klar, dass schon eine Terpentinölsäule von ziemlich bedeutender Höhe erforderlich ist, um die Farbenerscheinungen recht deutlich beobachten zu können. Das Rotationsvermögen des Citronenöls ist nicht so schwach. Eine Säule von Citronenöl zeigt dieselben Farben, wie eine doppelt so hohe Säule von Terpentinöl. Wegen des geringern Rotationsvermögens der Flüssigkeiten muss die Röhre, in welche man sie gieſst, um sie auf ihre Kreispolarisation zu untersuchen, hinlänglich hoch seyn.

Die Röhre, in welche die zu untersuchenden Flüssigkeiten gegossen werden, und welche auf das mittlere Tischchen des Apparats gestellt wird, ist Fig. 18 in der halben natürlichen Gröfse und zwar im Durchschnitt dargestellt. Weil die Flüssigkeiten nur ein geringes Rotationsvermögen haben, ist es nöthig, dass die Röhre möglichst hoch sey. Der in Fig. 14 abgebildete Apparat erlaubt aber nicht, sie höher als 120 bis 130 Millimeter hoch zu machen, denn in diesem Falle ragt die in der Mitte des Apparats aufgestellte Röhre noch über den obern Ring hervor und berührt fast den schwarzen Spiegel. Birt wandte bei seinen Versuchen Röhren von 152 Mm. an; um aber so hohe Röhren brauchen zu können, muss an dem Apparate Fig. 14 die Entfernung des mittlern Ringes von dem obern um 20 bis 30 Mm. höher seyn, als in der Zeichnung angegeben ist. Damit die Farbenerscheinung recht lebhaft sey, muss der Zutritt von fremdem Lichte abgehalten werden, und dies geschieht am besten dadurch, dass man die Glasröhre mit einem hohlen Cylinder von schwarzem Tuch umgiebt, und auch den Fuſs der Röhre mit schwarzem Tuch belegt. Nöthig ist dies jedoch nicht.

Fig. 18.

Ventzke hat einen besondern Apparat zur Beobachtung der Kreispolarisation construirt (*Jahrb. f. pract. Chem. XXV. p.* 65), der im Wesentlichen aus einer horizontalstehenden Röhre besteht, welche die Flüssigkeit aufnimmt, und welche an jedem Ende mit einem Nicolschen Prisma versehen ist; das eine Prisma ersetzt den Polarisationsspiegel *AB* unsers Apparats, das andere aber den schwarzen Spiegel. Die Röhre

Digitized by Google

ist fast 10 Zoll lang und wird gegen die Flamme einer argandschen Lampe gerichtet. Der einzige reelle Vortheil, den dieser kostbare Apparat bietet, ist die gröfsere Länge der Röhre, die sich jedoch auch am Störrenbergischen Apparate durch Vergröfserung seiner Dimensionen erreichen lässt; aufserdem lässt sich der Störrenbergische Apparat noch zu einer Menge anderer Versuche, der ungleich theurere Apparat von Ventzke aber einzig und allein zur Untersuchung der Kreispolarisation flüssiger Körper anwenden.

Ein und dieselbe Flüssigkeit bewirkt stets eine Drehung nach derselben Seite, allein die Entgegensetzung der Wirkung, welche beim Bergkrystall zwischen verschiedenen Krystallen stattfindet, findet sich hier zwischen Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit wieder. Das Terpentinöl z. B. ist links drehend und das Citronenöl rechts drehend.

Um die Natur der Circularpolarisation einer Flüssigkeit vollständig zu bestimmen, ist auszumitteln, ob sie rechts- oder linksdrehend ist, und wie viel Grad der Drehungsbogen misst, um welchen bei einer gegebenen Höhe der flüssigen Schicht die Polarisationsebene irgend eines einfachen Strahls, etwa des rothen, gedreht wird.

Die Circularpolarisation des Bergkrystalls ist 1811 von Arago entdeckt worden. Biot fand im Jahre 1815, dass verschiedene Flüssigkeiten dieselbe merkwürdige Eigenschaft besitzen. *J. M.*

Circulation, eine Art der Digestion, die jetzt höchst selten oder gar nicht mehr in Gebrauch ist, bestehend darin, dass man die durch die Wärme verdunstete Flüssigkeit innerhalb des Apparats condensirte und beständig auf die zu digerirende Substanz zurückfliefsen liefs. Man bediente sich dazu eines eigenen Glasapparats, Pelican genannt, bestehend in einem Stück aus einem Kolben und einem tubulirten Helm, von welchem eine oder zwei Röhren in den Bauch des Kolben zurückführen; durch sie floss die in dem Helm verdichtete Flüssigkeit wieder in den Kolben. Noch Lavoisier bediente sich eines solchen Pelicans, um zu beweisen, dass Wasser sich durch lang unterhaltene Destillation nicht in Erde verwandeln lasse. Statt des Pelicans nahm man auch wohl zwei Phiolen, deren eine der andern zum Stöpsel diente, und die man Circulirgefäfse (*vasa circulatoria, vaisseaux de rencontre*) nannte. Unsere Atmosphäre ist ein solches Circulirgefäfs im Grofsen, welches vor den künstlichen noch das voraus hat, dass damit nicht die Gefahr des Zerspringens verknüpft ist. *P.*

Cissampelin s. Pelosin.

Citraconsäure, Citribicsäure von Baup.

Formel der wasserf. ölartigen S. $C_5H_4O_3 = \overline{Ct}$ (Robiquet, Crasso).
Formel der krystal. Säure $C_5H_4O_3 + aq. = \overline{Ct} + aq.$ (Crasso).

Zusammensetzung:

der wasserfr. Säure. in 100 Thln.			des Hydrats. in 100 Thln.	
C_5	379,0	53,83	C_5	379,0	46,42
H_4	25,0	3,55	H_6	37,5	4,59
O_3	300,0	42,62	O_4	400,0	48,99
	704,0	100,00		816,5	100,00

Die Citraconsäure entsteht bei der Destillation der Aconitsäure oder

Itaconsäure (s. d.). — Man erhält sie am leichtesten, wenn man die von der Krystallisation der Itaconsäure herrührenden Mutterlaugen zur Syrupconsistenz verdampft und in einem Destillationsapparate zum Sieden erhitzt. Es geht zuerst Wasser über, dann ein trübes, milchiges Gemenge von Wasser und wasserfreier Säure und zuletzt wasserfreie Citraconsäure in Gestalt einer schweren, klaren, ölartigen Flüssigkeit, die man für sich in einer trockenen Vorlage auffängt.

Die wasserfreie Citraconsäure besitzt gewöhnlich eine schwach gelbliche Farbe; sie ist leicht flüssig, von schwach saurem, empyreumatischem Geruch und ätzend saurem, sehr herbem Geschmack. Sie verdampft vollständig über 90° und destillirt bei 212° C. ohne Zersetzung. Ihr specif. Gew. ist bei 14° = 1,247. In Wasser sinkt sie unter, bei längerer Berührung damit löst sie sich jedoch vollkommen und in jedem Verhältniss darin auf. Gleiche Volumina Citraconsäure und Wasser bilden eine sehr dickflüssige Auflösung. Wärme begünstigt die Auflösung.

An feuchter Luft zieht die Citraconsäure schnell Wasser an, indem sie anfangs zu einer krystallinischen, aus sehr deutlichen Nadeln bestehenden Masse, dem Hydrat der Citraconsäure, erstarret. Die Krystalle schmelzen bei 80°, verflüchtigen sich jedoch schon in einer niedrigern Temperatur. Sie sind in Wasser in jedem Verhältnisse, in Weingeist und Aether leicht löslich. Erhitzt man sie in einer Retorte zum Sieden, so zerfallen sie in Wasser, welches zuerst übergeht, und in ölartige wasserfreie Säure.

Die Citraconsäure ist nach den Untersuchungen von Crasso (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 34, *S.* 53.) mit der von Baup *acide citribique* genannten Säure identisch; sie ist ferner isomer mit der Itaconsäure; die Feststellung ihrer wahren Constitution erfordert aber, ebenso wie die der Aconit- und Itaconsäure, neue Untersuchungen. *Wl.*

Citraconsaure Salze. — Sie sind von Crasso näher untersucht worden.

Citraconsaures Ammoniak, saures. — Leitet man über wasserfreie Citraconsäure Ammoniakgas, so tritt unter Wärmeentwickelung sehr heftige Absorption ein und nach längerer Einwirkung erhält man beim Erkalten eine durchsichtige, brüchige, an feuchter Luft zerfliefsliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die nach der Formel $2\,(C_5H_4O_3) + N_2H_6$ zusammengesetzt ist. — Löst man diese wasserfreie Verbindung in Wasser auf und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ein in kleinen glänzenden Blättern krystallisirtes Salz, das die Formel $2\,(C_5H_4O_3) + N_2H_8O + aq.$ hat.

Das neutrale citraconsaure Ammoniumoxyd ist, so so wie das neutrale Kali-, Natron- und Kalksalz, sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Die letzteren Basen bilden dagegen mit Citraconsäure saure, in regelmäfsiger From krystallisirbare Salze.

Citraconsaures Aethyloxyd, $\overline{Ct}$, AeO. — Diese Verbindung besitzt absolut die nämlichen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das itaconsaure Aethyloxyd. Durch Zersetzung mittelst ätzendem Kali erhält man daraus Alkohol und unveränderte Citraconsäure.

Citraconsaurer Baryt. a) neutraler, $\overline{Ct}$, BaO. Sättigt man eine concentrirte und kochendheifse Auflösung der Citraconsäure mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich das neutrale Salz beim Erkal-

Digitized by Google

ten als wasserfreies, weifses krystallinisches Pulver aus. Es enthält 57,49 Proc. Baryt (gefunden 57,21 Proc.).

b) saurer $2\,\overline{Ct}$, BaO, H_2O + aq. — Krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in aus kleinen, seidenglänzenden Krystallen bestehenden warzenförmigen Gruppen. Es verliert bei 100° kein Wasser und enthält 36,86 Baryt, 55,74 Citraconsäure und 7,40 Wasser (gef. 37,01 Baryt).

Citraconsaurer Strontian. — Das neutrale Salz ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. — Das saure Salz bildet farblose glasglänzende Krystalle, die nach der Formel $2\,\overline{Ct}$, SrO, H_2O + 3 aq. zusammengesetzt sind. Sie enthalten 25,77 (gefunden 26,11 Proc.) Strontian.

Citraconsaurer Kalk. — Das neutrale Salz trocknet zu einer amorphen, weifsen Masse ein. Das saure Salz, $2\,\overline{Ct}$, CaO, H_2O + 3 aq. verliert bei 100° 1 At = 6,64 Proc. Bei 120° 3 At. = 15,54 Proc. Wasser. Es enthält 16,37 (gef. 16,21) Proc. Kalk.

Citraconsaure Talkerde, saure. Im trocknen Zustande durchscheinendes, auf dem Bruche strahlig krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

Citraconsaures Bleioxyd. — Die Citraconsäure bildet mit Bleioxyd drei verschiedene neutrale und ein basisches Salz. Giefst man bei gewöhnlicher Temperatur neutrales essigsaures Bleioxyd in eine Auflösung von citraconsaurem Ammoniak, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der nach der Formel $\overline{Ct}$, PbO + 2 aq. (59,89 Proc. Oxyd) zusammengesetzt ist. Erhitzt man diesen Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, so ändert er seine Beschaffenheit, wird pulverig, krystallinisch. Es ist das wasserfreie Salz, $\overline{Ct}$, PbO und enthält 66,30 Proc. Oxyd. — Die noch heifs von diesem wasserfreien Salz abgegossene Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein leichtes, sehr voluminöses Pulver ab, das neutrales citraconsaures Bleioxyd mit 1 At. Wasser, $\overline{Ct}$, PbO + aq. (63,12 Proc. Oxyd) ist.

Das basische citraconsaure Bleioxyd, $\overline{Ct}$, 2 PbO, erhält man durch Fällung eines neutralen oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Es ist ein weifses, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Enthält 79,77 Proc. Oxyd.

Citraconsaures Nickeloxyd trocknet zu einer grünen, gummiartigen Masse ein. Das Kobaltsalz ist roth, krystallinisch; das Mangansalz ist undurchsichtig zähe, das Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalz weifs, in Wasser schwer löslich.

Citraconsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in citraconsaurem Ammoniak einen sehr voluminösen, gallertartigen, weifsen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser leicht löst und daraus in langen, zarten, glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist neutrales, wasserfreies citraconsaures Silberoxyd, $\overline{Ct}$, AgO und enthält 67,24 Proc. Oxyd. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Verdampfen an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, kleine durchsichtige, farblose, diamantglänzende sechsseitige Prismen ab, die bei 100° undurchsichtig werden und 4,2 Proc. = 1 At. Wasser verlieren. Die Formel dieses, 63,91 Proc Oxyd enthaltenden Silbersalzes ist $\overline{Ct}$, AgO + aq. (Baup, Crasso). *Wl.*

Citren, Citrilen sind isomere Modificationen des Citronöls. *S. Camphen Bd. II. S.* 36.

Citribicsäure, *acide citribique* nannte Baup ursprünglich die von Lassaigne entdeckte Brenzcitronsäure, die aber, nach den Untersuchungen Crasso's mit der Itaconsäure (Baup's Citricicsäure) identisch ist. Die von Baup mit dem Namen Citridicsäure belegte Verbindung ist Aconitsäure (Regnault's Equisetsäure). Das von Baup (*Ann. d. Pharm. Bd.* XIX. *S.* 35.) vorgeschlagene Nomenclaturprincip für die sogenannten Brenzsäuren (Pyrogensäuren) besteht darin, dass er die verschiedenen, aus einer und derselben Säure entstehenden Brenzsäuren in der Art durch Consonanten bezeichnet, dass die alphabetische Folge der letzteren der Zeitfolge der Entdeckung der Brenzsäuren entspricht. Der Consonant *b* würde, als der erste, die zuerst beobachtete oder bekannte Modification bezeichnen, *c* die zweite, *d* die dritte, *f* die vierte u. s. fort. Die erste Brenzweinsäure erhielte so den Namen Tartribicsäure, die erste Brenzäpfelsäure hiefse Maliticsäure, die erste Brenzcitronsäure Citribicsäure. — Wir verweisen hierüber auf den Art. Nomenclatur. *Wl.*

Citricicsäure, *acide citricique*, s. Itaconsäure und Citribicsäure.

Citrin wird die weingelbe Varietät des Bergkrystalls, auch böhmischer Topas, genannt. S Quarz. *Wl.*

Citronöl. (*Oleum Citri.*) Ein zur Camphen-Gruppe gehörendes ätherisches Oel. Ueber Zusammensetzung und chemischen Charakter desselben s. Camphen.

Das Citronöl wird aus den Früchten von Citrus medica, den Citronen, gewonnen, indem man die äufsere, gelbe Schale auf einem Reibeisen in Brei verwandelt und diesen zwischen Leinwand auspresst. Man erhält dadurch eine in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit, wovon die obere aus dem Oel, die untere aus Wasser und Pflanzentheilen besteht. Das Oel, welches noch etwas Schleim und Farbestoff enthält, wird durch Rectification mit Wasser gereinigt.

Das rectificirte Citronöl hat bei 18° ein spec. Gew. von 0, 856 und siedet bei 167°. Es ist farblos oder kaum gelblich gefärbt und sehr dünnflüssig. Das Oel des Handels ist mehr gelb gefärbt, zuweilen trübe und hat ein spec. Gew. von 0,878. Das Citronöl muss einen angenehmen, reinen Citrongeruch haben, der keine Beimengung von Terpentinöl oder Lavendelöl erkennen lassen darf; auf Papier muss es leicht und vollständig, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen, verdampfen, und mit Wasser in einer graduirten Röhre geschüttelt, darf sein Volumen nur eine äufserst geringe Verminderung erleiden. Das Gegentheil würde auf eine Verfälschung mit Alkohol hindeuten.

Das Citronöl wird in der Medicin gewöhnlich als Oelzucker, Elaeosaccharum Citri, und aufserdem zu Parfümerien angewendet. Eine geringere im Handel vorkommende Sorte von Citronöl ist das Cedro-Oel (*Ol. de Cedro*). *S.*

Citronöl-Campher s. Camphen.

Digitized by Google

Citronsäure, *acide citrique.* — Dreibasische Säure.

A. Formel der Säure im Silbersalz: $C_{12}H_{10}O_{11} = \overline{Ci}$.

B. Formel der bei 100° getr. Säure D: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3\ H_2O = \overline{Ci} + 3$ aq.

C. Formel der durch Abkühlung kryst. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3\ H_2O +$ aq.

D. Formel der bei 16° durch Verdunsten kryst. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3\ H_2O + 2$ aq.

Zusammensetzung:

Säure A.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	909,6	43,90
10 » Wasserstoff	62,5	3,01
11 » Sauerstoff	1100,0	53,09
	2072,1	100,00

Säure B.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	909,6	37,75
16 » Wasserstoff	100,0	4,15
14 » Sauerstoff	1400,0	58,10
	2409,6	100,00

Die Citronsäure wurde 1784 von Scheele entdeckt; sie kommt fertig gebildet in vielen sauren Pflanzensäften, frei oder an Basen gebunden, meistens neben anderen organischen Säuren, wie Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. vor; am reichlichsten ist sie in den Fruchtsäften von *Citrus medica* und *Aurantium*, *Ribes Grossularia* und *rubrum* enthalten, ferner in: *Prunus Padus* und *Cerasus*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Oxycoccos* und *Myrtillus*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Crataegus Aria*, *Fragaria vesca*, *Rubus Idaeus* und *Chamaemorus*, *Aconitum Lycoctonum*, *Capsicum annuum*, *Asarum europaeum*, *Helianthus tuberosus*, *Allium Cepa*, *Isatis tinctoria* und vielen anderen.

Die Citronsäure wird durch Zersetzung des citronsauren Kalks mittelst Schwefelsäure dargestellt. — Man nimmt zu dem Ende gewöhnlich ein dem Gewicht der Kreide, welche zur Darstellung des citronsauren Kalks aus Citronensaft oder Johannisbeersaft gedient hat, gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, das man mit 5 Thln. Wasser verdünnt; der citronsaure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure langsam hinzugegossen und die Zersetzung durch gelinde Erwärmung beschleunigt. Ein Gehalt an citronsaurem Kalk erschwert die Krystallisation der Citronsäure, ein kleiner Ueberschuss an Schwefelsäure erleichtert sie dagegen, weshalb man immer etwas freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit lässt. Dieser Gehalt an freier Schwefelsäure lässt sich leicht durch Chlorbarium, nicht so gut aber durch ein lösliches Bleisalz nachweisen, insofern das citronsaure Bleioxyd in Salpetersäure nur sehr schwer auflöslich ist.

Nach der vollständigen Zerlegung wird die saure Flüssigkeit von dem gebildeten Gyps zuerst durch Abgiefsen, dann durch Filtration getrennt und, nach dem Auswaschen des letztern mit etwas kaltem Wasser, in gelinder Wärme, anfänglich über freiem Feuer bis zu $^1/_5$ ihres Volumin Gefäfsen von Blei, zuletzt im Wasserbade zur Krystallisation abge-

dampft. So wie sich ein Salzhäutchen zeigt, nimmt man die Gefäfse sogleich vom Feuer; wenn nach drei- bis viertägigem Stehen die Krystallisation vor sich gegangen ist, und die Mutterlauge bei weiterm Verdampfen keine Krystalle mehr giebt, behandelt man sie wie den Citronensaft. Die erhaltenen gelben Krystalle von Citronsäure werden durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Kohle farblos und rein.

Die Citronsäure bildet farblose, durchsichtige, regelmäfsige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen von sehr saurem, angenehmem Geschmack. Sie ist leicht löslich in ihrem gleichen Gewichte Wasser zu einer syrupdicken Flüssigkeit; beim ruhigen Stehen und langsamen Verdampfen der kalt gesättigten concentrirten Auflösung bilden sich regelmäfsige Krystalle, welche bei 100° C. 2 At. Wasser = 9,4 Proc. verlieren und nach der Formel $\overline{Ci} + 5$ aq. (Säure D.) zusammengesetzt sind. Aus einer in der Siedhitze des Wassers gesättigten Auflösung erhält man beim Abkühlen Krystalle, welche bei 100° nichts am Gewichte verlieren und ihre Durchsichtigkeit behalten; ihre Formel ist: $\overline{Ci} + 4$ aq. (Säure C.)

Die Krystalle der Säure (D) mit 5 At. Wasser schmelzen in der Wärme unter Wasserverlust; die Krystalle der Säure (C) mit 4 At. Wasser schmelzen bei 130°, ohne an Gewicht abzunehmen; über 150° tritt bei beiden Zersetzung ein. Wenn man die Schmelzung in dem Augenblicke unterbricht, wo man neben Wasserdämpfen andere flüchtige Producte wahrnimmt, so bleibt im Rückstande eine durchsichtige, kaum gelblich gefärbte Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht; sie ist bei diesem Zeitpunkte in ein Gemenge von Aconitsäure und Citronsäure verwandelt. Bei steigender Temperatur tritt Zersetzung ein, es entwickelt sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und mehre Brenzsäuren (s. Citronsäure, Verhalten in der Wärme).

Mischt man 1 Thl. krystallisirte Citronsäure mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich bei gelinder Wärme eine reichliche Menge Kohlenoxydgas; setzt man später Wasser zu und unterwirft die Mischung der Destillation, so erhält man Essigsäure. Die bei 100° getrocknete Citronsäure enthält in einem Atome die Elemente von 2 At. Kohlenoxyd, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Essigsäurehydrat; nämlich:

2 At. Kohlensäure	.	$C_2 \quad O_4$
2 » Kohlenoxyd	.	$C_2 \quad O_2$
2 » Essigsäure	.	$C_8 \, H_{12} O_6$
2 » Wasser	.	$H_4 \, O_2$
1 At. Citronsäure	.	$C_{12} H_{16} O_{14} = \overline{Ci} + 3$ aq.

Beim Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat zerlegt sich die Citronsäure in Oxalsäure und in Essigsäure; ein Atom der Säure $\overline{Ci} + 3$ aq. enthält die Elemente von 2 At. Essigsäure, 2 At. Oxalsäure und 2 At. Wasser:

2 At. Essigsäure	.	$C_8 \, H_{12} O_6$
2 » Oxalsäure	.	$C_4 \quad O_6$
2 » Wasser	.	$H_4 \, O_2$
1 At. Citronsäure	=	$C_{12} H_{16} O_{14}$

Die verdünnte wässrige Auflösung der Citronsäure zersetzt sich nach

und nach unter Schimmelbildung; sie enthält nach Bergmann Essigsäure, wenn sie einige Wochen mit Weingeist digerirt wird. Die wässrige Lösung reducirt ferner Goldchlorid ohne Gasentwickelung; mit Manganhyperoxyd erwärmt entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Essigsäure; mit Quecksilberoxyd entsteht beim Erwärmen unter lebhaftem Aufbrausen eine weifse feste Masse, die nach Vauquelin Essigsäure enthält.

Wenn die Citronsäure rein ist, so löst sie sich in Alkohol ohne Rückstand auf und giebt mit Kalkwasser keinen Niederschlag. Kalkwasser, mit einigen Tropfen Citronsäure versetzt, giebt eine klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und ein weifses, in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver absetzt. Dieses Verhalten benutzt man gewöhnlich zur Unterscheidung von der Weinsäure. *J. L.*

Citronsäure, Verhalten in der Wärme. — Erhitzt man Citronsäure über ihren Schmelzpunkt, so kommt sie ins Kochen, indem sie eine gewisse Zeitlang, ohne Bildung empyreumatischer Producte, blofs Wasser abgiebt. Unterbricht man die Operation in dem Moment, wo man in dem Halse der Retorte weifse, von brennbaren Gasen begleitete Dämpfe beobachtet, und löst man alsdann den Retorteninhalt in Wasser, so erhält man, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, Krystalle von gewöhnlicher Citronsäure. Die Auflösung liefert nur eine unbedeutende Menge einer sauren, schwer krystallisirbaren Mutterlauge, was um so mehr der Fall ist, je weiter der Punkt überschritten wurde, wo die Citronsäure sich zu zersetzen beginnt.

Wenn man dagegen die Destillation weiter treibt, so hört die Entwickelung von brennbaren Gasen auf; in dem Retortenhalse condensiren sich ölartige Streifen, die in der Vorlage in der Form einer kaum gelblichen, sehr sauren Flüssigkeit sich ansammeln, welche schwerer als Wasser ist. Sie sind von einem nicht entzündlichen Gase begleitet, das nichts anderes als Kohlensäure ist; es wird fast ganz von Kalilauge absorbirt.

Diese Erscheinungen rühren von zwei verschiedenen Zersetzungsprocessen her, wovon der eine mit der Entwickelung von Wasser und brennbaren Dämpfen aufhört, während der andere mit der Entbindung von Kohlensäure beginnt.

Der Rückstand in der Retorte enthält, gegen Ende der ersten Epoche der Destillation, keine Citronsäure mehr, sondern eine neue, durch Zersetzung daraus entstandene Säure; dieser Rückstand ist gelb und löst sich ganz in Aether auf, was die Citronsäure nicht thut. Er ist nicht flüchtig und besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Säure, die man in dem *Aconitum Napellus* und in dem *Equisetum fluviatile* entdeckt hat. Ihre Formel ist $C_4H_4O_4 = C_4H_2O_3 + aq$. Die gasförmigen und entzündbaren Producte, die sich während der Umwandlung der Citronsäure in Aconitsäure entwickeln, bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton; ein Theil des letztern verdichtet sich in der Vorlage.

Durch die Einwirkung einer höhern Temperatur verliert 1 At. krystallisirte Citronsäure zuerst die 5 At. Wasser, welche sie enthält, und zersetzt sich alsdann selbst in 1 At. Aconitsäure, 4 At. Kohlenoxyd, 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure, wie es folgende Formeln zeigen.

Digitized by Google

5 At. Wasser		$5\ H_2O$
1 » Aconitsäure . . .	$C_4\ H_4\ O_4$	
4 » Kohlenoxyd . . .	$C_4\quad O_4$	
1 » Aceton	$C_3\ H_6\ O$	
1 » Kohlensäure . . .	$C\quad O_2$	

1 At. kryst. Citronsäure $= C_{12}H_{10}O_{11} + 5\ H_2O$

Es ist demnach Aconitsäure, und nicht, wie man bisher glaubte, Citronsäure, aus der die sauren, in der zweiten Epoche der Destillation in der Vorlage sich condensirenden Producte entstehen.

Lassaigne hat diese Producte zuerst beobachtet; Baup zeigte, dass sie aus zwei, in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Säuren bestehen, wovon er die eine Citric-, die andere Citribic-Säure nannte; wir nennen sie, da sie offenbar Zersetzungsproducte der Aconitsäure sind, mit Crasso Itacon- und Citracon-Säure.

Die Aconitsäure kommt, im reinen Zustande oder so, wie sie in der Retorte zurückbleibt, wenn die sich entwickelnden Gase sich nicht mehr entzünden lassen, bei einer Temperatur von 180 — 200° ins Sieden und liefert alsdann ein Gemenge beider Säuren. Sie condensiren sich in der Form einer schweren, ätzend sauren Flüssigkeit, die beim Erkalten, wenn die Vorlage trocken ist, zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Während der Destillation färbt sich der Rückstand mehr und mehr; er schwärzt sich endlich und liefert ein schwarzes, empyreumatisches Oel, das übergeht, während eine sehr leichte, voluminöse Kohle bleibt.

Der feste und krystallisirte Theil des Destillationsproductes besteht aus Itaconsäure; der flüssige, die Krystalle umgebende Antheil ist Citraconsäure.

Die Itaconsäure kann man leicht im reinen Zustande daraus gewinnen, wenn man das rohe Product in Wasser oder siedendem Alkohol auflöst. Die in Wasser schwer lösliche Itaconsäure setzt sich alsdann beim Erkalten oder freiwilligen Verdampfen in ziemlich regelmäfsigen Krystallen oder krystallinischen Krusten ab, die man durch wiederholte Krystallisation reinigt.

Die Itaconsäure ist nicht flüchtig, obschon sie durch Destillation dargestellt wurde. Erhitzt man die Krystalle über ihren Schmelzpunkt, so zerfallen sie völlig in Wasser und in eine ölartige, durchsichtig klare, schwere Flüssigkeit, die nichts anderes als wasserfreie Citraconsäure ist. Unterwirft man also alle Producte von der Destillation der Citronsäure einer erneuten Destillation, so verwandelt sich alle Itaconsäure in Citraconsäure. Bei dieser zweiten Destillation geht zuerst Wasser, dann ein Gemenge von Wasser und Säure, endlich sehr reine, wasserfreie Citraconsäure über.

Die Formel beider Säuren im Hydratzustande ist $C_5H_4O_3 + aq.$; sie besitzen beide dieselbe Sättigungscapacität, ihre Salze bieten aber grofse Abweichungen dar.

Drei Atome Aconitsäure $3\ C_4H_4O_4 = C_{12}H_{12}O_{12}$ enthalten die Elemente von 2 At. Itaconsäure und 2 At. Kohlensäure $2\ (C_5H_4O_3, aq.) + C_2O_4$. Die Itaconsäure zerfällt, im Moment, wo sie entsteht, theilweise in Wasser und in wasserfreie Citraconsäure. Wenn die Destillation der Aconitsäure sehr langsam und bei einer 175° nicht überschreitenden Temperatur vorgenommen wird, so erhält man nichts als Citra-

Digitized by Google

consäure oder nur Spuren von Itaconsäure. Destillirt man dagegen rasch und bei so lebhaftem Feuer, als es die Retorte erträgt, so herrscht in dem Producte die Itaconsäure vor.

Die vorstehenden Untersuchungen sind von Crasso (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd.* 34. *S.* 58.); aus ihnen ergiebt sich die Erklärung der von Baup und Robiquet bei der Destillation der Citronsäure beobachteten verschiedenen Erscheinungen. Boullay hat die Entstehung des Acetons dabei nachgewiesen und Robiquet hat vorzugsweise die anderen gasförmigen und liquiden Producte untersucht. *J. L.*

Citronsäureäther s. Citronsaure Salze.

Citronsaure Salze, *citrates.* — Die Citronsäure ist eine dreibasische Säure; sie bildet mit Basen neutrale und basische Salze. Die Formel der neutralen dreibasischen Salze ist:

$$\overline{Ci},\ 3\ MO + aq.$$

Sie sind darnach der Säure (C) mit 4 At. Wasser analog zusammengesetzt, indem darin das Hydratwasser durch seine Aequivalente an Metalloxyd ersetzt ist; sie enthalten noch 1 Aeq. Wasser, welches sie (wie das Silbersalz) bei gewöhnlicher oder in einer höhern Temperatur verlieren. Ihre Zusammensetzung ist alsdann analog der Säure (B) mit 3 At. Wasser.

$$\overline{Ci},\ 3\ MO.$$

In den basischen citronsauren Salzen ist das Krystallwasser der vorhergehenden Salze durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt:

$$\overline{Ci},\ 3\ MO + MO,$$

oder sie enthalten, aufser dem Aequivalente Basis, welches das Krystallwasser in der Säure C vertritt, noch ein Aequivalent Krystallwasser; sie besitzen in diesem Falle eine der Säure (D) mit 5 At. Wasser ähnliche Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}\overline{Ci},\ 3\ MO + MO\\ \qquad\qquad\quad H_2O\end{matrix}\right\}$$

Von zweibasischen citronsauren Salzen ist nur das Bleisalz untersucht; in diesem Salze sind nur zwei Atome Hydratwasser der Säure D ersetzt.

Die citronsauren Salze entwickeln beim Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung eine saure Flüssigkeit.

Wenn man ein trocknes citronsaures Salz, $\overline{Ci} + 3\ MO$, durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt, in der Art also, dass der sich abscheidenden Säure nur 3 Atome, auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds und des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Wassers dargeboten werden, so zerlegt sie sich in Aconitsäurehydrat und in die Säure C, das heifst in das Citronsäurehydrat, welches 1 At. Krystallwasser enthält (Berzelius); nämlich in

3 At. Aconitsäurehydrat: $C_{12}H_{12}O_{12} = 3\ (C_4H_2O_3 + aq.)$
und 2 » Citronsäurehydrat: $C_{24}H_{36}O_{30} = 2\ (C_{12}H_{10}O_{11} + 4\ aq.)$

$$C_{36}H_{48}O_{42} = 3\ (C_{12}H_{10}O_{11} + 3\ aq.).$$

Dies ist die nämliche Zersetzung, welche die Säure in höheren Temperaturen durch Wasserverlust erfährt.

Digitized by Google

Zusammensetzung der wichtigeren, von Berzelius untersuchten citronsauren Salze.

Formel.	Atomgew.	Säure.	fixe Base.	Wasser.
$\overline{Ci}$, 3 PbO + aq. . .	6368,62	32,54	65,69	1,77
$\overline{Ci}$, $\left.\begin{matrix}2\ PbO\\ H_2O\end{matrix}\right\}$ + 2 aq. . .	5199,09	39,87	53,64	6,49
$\overline{Ci}$, 3 PbO + PbO . .	7650,65	27,09	72,91	—
$\overline{Ci}$, 3 BaO + 7 aq. . .	5730,65	36,17	50,09	13,74
$\overline{Ci}$, 3 BaO + aq. (bei 100°)	5055,77	40,99	56,78	2,23
$\overline{Ci}$, 3 BaO . . . . (bei 190°)	4943,29	41,93	58,07	—
2 $\overline{Ci}$, $\left.\begin{matrix}5\ BaO\\ H_2O\end{matrix}\right\}$ + 7 aq .	9829,54	42,17	48,67	9,16
$\overline{Ci}$, 3 CaO + 4 aq. . .	3590,63	57,72	29,75	12,53
$\overline{Ci}$, 3 CaO + aq. . .	3253,19	63,71	32,83	3,46
$\overline{Ci}$, 3 CaO + $\left.\begin{matrix}CaO\\ aq.\end{matrix}\right\}$ . .	3609,21	57,43	39,45	3,12
$\overline{Ci}$, 3 CaO + CaO (bei 100°)	3496,73	59,27	40,73	—
$\overline{Ci}$, 3 NaO + 4 aq. (bei 16°)	3695,26	56,09	31,73	12,18
$\overline{Ci}$, 3 NaO . . . . (bei 200°)	3245,34	63,86	36,14	—
$\overline{Ci}$, 3 AgO . . . . (bei 16°)	6427,47	32,24	67,76	—

Citronsaures Ammoniak ist ein sehr leicht lösliches, krystallisirbares Salz; es ist nicht untersucht.

Citronsaures Aethyloxyd, Citronsäure-Aether. Formel $\overline{Ci}$, 3 AeO. (Dumas). — Wurde von Thénard zuerst beschrieben. — Nach Malaguti erhält man den Citronsäureäther, indem 90 Theile krystallisirte Citronsäure, 110 Thle. Alkohol von 0,814 specif. Gew. und 50 Thle. Schwefelsäurehydrat mit einander gemischt und so lange in einer Retorte erwärmt werden, bis Aethyloxyd überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxyd in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

Der Citronsäureäther ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem, dem Olivenöl ähnlichem Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 specif. Gew.; er färbt sich bei 270°, kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein grofser Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsaurem Aethyloxyd, geht hierbei ein brauner, ölartiger Körper (Citraconsäure), Alkohol und brennbare Gase über; im Rückstand bleibt Kohle. Durch kaustische Kali- und Natronlauge wird er in citronsaure Alkalien und Alkohol zersetzt; durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Jod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxyd auf; durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein. — Einbasisches oder zweibasisches citronsaures Aethyloxyd, $\overline{Ci}$, 2 AeO, H_2O oder $\overline{Ci}$, AeO, 2 H_2O, sind nicht bekannt.

Digitized by Google

Citronsaures Methyloxyd wurde noch nicht dargestellt.

Citronsaures Kali, $\overline{Ci}$, 3 KO; $\overline{Ci}\left\{\begin{matrix}2\,KO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ $\overline{Ci}$, $\left\{\begin{matrix}KO\\2\,H_2O\end{matrix}\right\}$. Diese Salze sind nicht untersucht; man weifs nur, dass sie leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind.

Citronsaures Natron. a) Dreibasisches: $\overline{Ci}$, 3 NaO + 11 aq. (Berzelius). — Dieses Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in grofsen regelmäfsigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen, welche 11 At. Krystallwasser enthalten; bei 100° verlieren sie 17½ Proc. = 7 At. Wasser; es bleibt $\overline{Ci}$, 3 NaO + 4 aq. Die Citronsäure und das Krystallwasser dieses Salzes enthalten beide eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen. Bei 190° — 200° werden die vier letzten Atome Wasser ausgetrieben. Meistens verwandelt sich hierbei eine kleine Quantität dieses Salzes in aconitsaures Natron; bei 230° wird es gelb; in Alkohol ist es unlöslich.

b) Zweibasisches; $\overline{Ci}$, $\left\{\begin{matrix}2\,NaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$. — Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch halb so viel Citronsäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen Krystallen, von angenehm säuerlichem Geschmack.

c) Einbasisches; $\overline{Ci}$ $\left\{\begin{matrix}NaO\\2\,H_2O\end{matrix}\right\}$. — Beim Abdampfen einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch einmal so viel Citronsäure zugesetzt hat, als sie schon enthält, erhält man eine klare, gummiähnliche, nicht krystallinische Masse, welche in der Wärme krystallinisch wird. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge; aus der erkalteten, gesättigten Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab.

Citronsaurer Baryt, $\overline{Ci}$, 3 BaO, 7 aq. (Berzelius). — Wird eine Lösung von citronsaurem Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getropft, so erhält man ein weifses Pulver von der angegebenen Zusammensetzung; bei 150° verliert es im Ganzen 6 At. Wasser; es bleibt citronsaurer Baryt mit 1 At. Wasser, $\overline{Ci}$, 3 BaO + aq. Dieses letzte Atom Wasser wird durch eine Temperatur von 190° vollständig ausgetrieben.

Vermischt man eine siedendheifse Auflösung von Chlorbarium und freier Citronsäure mit einer heifsen Auflösung von citronsaurem Natron, so lange der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, und lässt nun die Flüssigkeit erkalten, so setzt sich ein leichtes krystallinisches Pulver ab, das nach der Formel 2 $\overline{Ci}$, $\left\{\begin{matrix}5\,BaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ + 7 aq. zusammengesetzt ist und das als eine Doppelverbindung von 1 At. krystallisirtem dreibasischem citronsauren Baryt, $\overline{Ci}$, 3 BaO + 7 aq. mit 1 At. zweibasischem Salz, $\overline{Ci}$, $\left\{\begin{matrix}2\,BaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ angesehen werden muss. Das nämliche Salz bildet sich beim Abdampfen einer mit Citronsäure übersättigten heifsen Lösung von essigsaurem Baryt.

Citronsaurer Kalk, $\overline{Ci}$, 3 CaO, 4 aq. (Berzelius). — Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer Auflösung von Chlorcalcium mit citronsaurem Natron in Gestalt eines weifsen Niederschlags, der bei

100° 3 At. Wasser, in höherer Temperatur das vierte Atom verliert. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen von Citronsäure mit überschüssigem Kalkwasser bildet, ist ein nach der Formel $\overline{Ci}, 3\,CaO + \left.\begin{matrix} CaO \\ aq. \end{matrix}\right\}$ zusammengesetztes basisches Salz; bei 100° verliert es 1 At. Wasser und wird zu $\overline{Ci}$, 3 CaO, CaO. Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Säure auf, die Auflösung giebt bei vollständiger Sättigung nach dem Erkalten blättrige Krystalle, die beim Waschen Säure verlieren und basisches Salz zurücklassen.

Durch Sättigung von Citronsaft mit kohlensaurem Kalk erhält man ein Gemenge des neutralen und basischen Salzes im unreinen Zustande; es wird in Sicilien und Frankreich zur Darstellung der Citronsäure benutzt. Zu diesem Zweck wird der Saft von meistens gefaulten oder in Fäulniss begriffenen Citronen sich selbst überlassen, wo er bald in Gährung geräth und vollkommen klar wird. Er wird von dem schleimigen Bodensatz durch Filtriren getrennt und in der Wärme mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit heifsem Wasser so lange behandelt, als dieses noch gefärbt wird. Wenn dieses Auswaschen nicht mit grofser Sorgfalt geschieht, so erhält man daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine gefärbte Citronsäure, die nur mit Schwierigkeit krystallisirt. — Tilloy wendet mit Vortheil den Saft der Johannisbeeren zur Darstellung des citronsauren Kalkes an; er wird der Gährung überlassen, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit wie Citronsaft behandelt. 100 Thle. Johannisbeeren liefern 10 Thle. Alkohol von 20° B. und 1 Th. Citronsäure.

Talkerde, Thonerde und Manganoxydul bilden mit der Citronsäure ein unlösliches neutrales und ein lösliches sauer reagirendes Salz.

Citronsaures Eisenoxydul ist krystallisirbar, schwer löslich, wird durch kaustisches Kali nicht gefällt und löst sich in citronsaurem Natron auf. Das Eisenoxydsalz ist löslich mit brauner Farbe.

Citronsaures Zinkoxyd ist schwer löslich.

Citronsaures Bleioxyd. — a) Dreibasisches, $\overline{Ci}$, 3 PbO, aq., entsteht, wenn eine Auflösung von citronsaurem Natron mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd gemischt und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält ein weifses Pulver, das sich beim Waschen mit Wasser in zweibasisches Salz, das sich auflöst und in überbasisches citronsaures Bleioxyd zersetzt, welches unauflöslich zurückbleibt; es ist in Ammoniak löslich.

b) zweibasisches, $\overline{Ci}, \left.\begin{matrix} 2\,PbO \\ H_2O \end{matrix}\right\} + 2$ aq. Gieſst man eine heifse Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in eine gleichfalls heifse Lösung von Citronsäure, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach und nach wieder auf und man erhält beim Erkalten der Flüssigkeit dieses Salz in Körnern. Es enthält 2 At. Wasser, welche bei 110° nicht ausgetrieben werden. Es zerlegt sich beim Waschen mit Wasser. Wenn man umgekehrt Citronsäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bringt, so entsteht ein überbasisches Salz.

c) Ueberbasisches, $\overline{Ci}$, 6 PbO. — Bei Digestion eines der beschriebenen Bleisalze mit einem Ueberschuss von basisch essigsaurem

Bleioxyd entsteht dieses Salz; es ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver.

Uebergiefst man dreibasisches citronsaures Bleioxyd mit weniger Ammoniak, als zu seiner völligen Auflösung erforderlich ist, so bleibt ein citronsaures Bleioxyd, welches auf 1 At. Säure 4 At. Oxyd enthält: $\overline{Ci}$, 3 PbO + $\left.\begin{matrix}PbO\\aq.\end{matrix}\right\}$.

Citronsaures Kupferoxyd, überbasisches; $\overline{Ci}$, 4 CuO. — Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, der man Citronsäure zugesetzt hat, trübt sich beim Erhitzen; es fällt ein grünes, krystallinisches Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust hellblau wird.

Citronsaures Silberoxyd, $\overline{Ci}$, 3 AgO, aq. — Durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit einem citronsauren Salz erhält man einen blendend weifsen, pulverigen Niederschlag, welcher unter 16° gewaschen und getrocknet 1 At. Wasser enthält, was er bei 20 — 25° schon verliert. Mit einem glühenden Körper berührt, verbrennt das Salz unter Rücklassung von kohlehaltigem Silber mit einer schwachen Verpuffung.

Citronsaures Antimonoxydkali, $\overline{Ci}$, Sb_2O_3 + $\overline{Ci}$, 3 KO, + 5 aq. (Thaulow.) blendend weifse, prismatische Krystalle, hart und leicht in Pulver zu verwandeln; sie verlieren bei 190° ihr Krystallwasser. *J. L.*

Citronyl nennen Blanchet und Sell eine mit dem Citronenöl gleichzusammengesetzte Verbindung, die erhalten wird, wenn der Dampf von festem chlorwasserstoffsaurem Citronöl über bis zu 180° erhitztes Kalkhydrat geleitet wird. Capitaine und Soubeiran so wie Dumas nennen dies Product Citren, s. d. Art. *V.*

Clarificiren s. Klären.

Clematis flammula. — Der frische Splint der jungen Zweige dieser Pflanze lieferte bei der Destillation mit Wasser ein scharf schmeckendes, durchdringend nach Rettig riechendes Destillat, das auf der Haut Röthe und Schmerz bewirkte, an der Luft die Schärfe verlor und in verschlossenen Gefäfsen weifse Flocken und Schuppen (Clematiscampher) absetzte, die eine nähere Untersuchung verdienen. Aehnlich verhalten sich die jungen Zweige von *Clematis Vitalba, Viticella, erecta, orientalis, integrifolia* und *florida*. (Braconnot *Ann. de Chim. et de Phys.* T. VI. p. 134) *Wl.*

Clevelandit syn. mit Albit (s. diesen).

Cluthalith hat Thomson ein angeblich neues Mineral aus Schottland (vom Clydefluss) genannt, welches nach seiner Untersuchung aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Natron und Wasser besteht. *R.*

Coagulum, Gerinsel, bezeichnet im Allgemeinen eine aus einer Flüssigkeit abgeschiedene gallertartige Masse; heut zu Tage ist dieser Name am meisten für den Blutkuchen in Gebrauch. Die Alchemisten verstanden unter Coagulum eine Menge geheimer und zum Theil unsinniger Operationen, bei welchen ein gasiger oder flüssiger Körper in den starren Zustand überging. *P.*

Digitized by Google

Coaks s. Brennstoff Thl. I. p. 951.

Cobalt s. Kobalt.

Coccogninsäure. — In den Samen von *Daphne Gnidium* enthalten. — Man erhält sie, indem man das weingeistige Extract der Samen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet Sie krystallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen, deren Auflösung mit Kalkwasser, Chlorbarium, essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul keinen Niederschlag giebt (Goebel, in *Buchn. Repert. Bd. VIII. S.* 203). *Wl.*

Cocculin s. Pikrotoxin.

Coccusroth ist synon. mit Carmin, dem rothen Farbstoff der Cochenille und anderer Coccusarten. S. Carmin, Bd. II. S. 83 und Cochenille. *Wl.*

Cochenille (*Coccionella*). In der Familie der Schildläuse zeichnet sich das Geschlecht Coccus durch einen prachtvoll rothen Farbstoff aus, welchen mehre Arten desselben enthalten, wie *C. Ilicis*, das Chermes oder Kermes, *C. polonicus*, das Johannisblut, *C. Ficus*, *C. Laccae*, das Gummilackthier und endlich *C. Cacti*, die Cochenille. Letztere, die den Farbestoff am reichlichsten enthält, lebt auf verschiedenen Arten des *Cactus*, namentlich der Nopalpflanze, *Cactus Opuntia*, sodann auf *C. coccionellifer*, *C. Tuna*, *C. Pereiscea* u. a. m. Ihr Vaterland ist Mexico, wo sie in eigenen Plantagen gezogen wird. Auch in anderen heifsen Gegenden hat man dergleichen angelegt. Man sammelt von diesen Thieren nur die Weibchen, welche in grofser Anzahl ruhig an der Pflanze sitzen, während die geflügelten Männchen umherschwärmen. Die Cochenille wird entweder durch kurzes Eintauchen in heifses Wasser, oder durch das Trocknen auf heifsen Platten oder in Oefen getödtet. Die durch Wasser getödtete sieht rothbraun aus und man zieht ihr die durch das Trocknen getödtete vor, die schwärzlich, aschgrau und mit einem silberfarbenen Ueberzug (vielleicht von Margarinsäure) bedeckt erscheint.

Im Handel kommt die Cochenille in Gestalt von 1 bis 2 Linien langen, fast eiförmigen, unten etwas gehöhlten, oben gewölbten, runzlichen Körnchen vor, deren etwa 70,000 auf ein Pfund gehen. Sie ist geruchlos, leicht zerreiblich, enthält inwendig eine dunkelrothe, körnige Masse, die ein schön dunkelrothes Pulver giebt; ihr Geschmack ist bitter, schwach adstringirend und sie verbrennt unter Hinterlassung von wenig Asche, wie die übrigen Thierstoffe; die Cochenille schwillt in Wasser beträchtlich an, so dass die Gestalt des Thieres und seine drei Fufspaare deutlich erkennbar werden. Das Wasser nimmt dabei eine schön hochrothe Farbe an, wird durch Gallustinctur und starke Säuren rothgelb, durch Kalkwasser schön violett gefärbt, durch Bleizucker violettblau, durch Ammoniak schön roth gefällt, durch Eisenchlorid dunkelschwarzbraun und durch eine grofse Menge davon olivengrün, und durch Alaun hochroth gefärbt. Dem Alkohol ertheilt die Cochenille ebenfalls eine schöne hochrothe Farbe.

Die Cochenille ist von John, sodann von Pelletier und Caventou (*Journ. de Chim. Tom. 7. p.* 90) untersucht worden. Nach des Ersten Analyse enthält sie:

Digitized by Google

Coccusroth (Carmine nach Pell. und Cav. s. Carmin) Wasser	50,0
Thierleim	10,5
Thierschleim	14,0
Wachsartiges Fett (Margarin)	10,0
Häutige Theile	14,0
Chlorkalium, Chlorammonium, phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd	1,5
	100,0

Pelletier und Caventou erwähnen noch eines eigenthümlichen löslichen Thierstoffs (Coccin) und einer flüchtigen Säure (Coccinsäure).

Man gebraucht die Cochenille zum Malen, Färben der Zeuge, z. B. der Schminkläppchen (s. *Bezetta rubra*), der Zahnpulver, Zuckerwaaren und Liqueure in den Apotheken und Conditoreien, zur Bereitung rother Dinte, des Lacks und des Carmins. (S. d.) *S.*

Cocin s. Cocosnussbutter.

Cocinsäure, *acide cocique*, Cocostalgsäure.

Formel der wasserfreien Säure $C_{27}H_{52}O_3$

» des Hydrats . . . . $C_{27}H_{52}O_3 + aq.$

Zusammensetzung des Hydrats (Bromeis):

			in 100 Thln.
27 At.	Kohlenstoff . . .	2063,74 . .	73,68
54 »	Wasserstoff . .	336,94 . .	12,03
4 »	Sauerstoff . . .	400,00 . .	14,29
1 »	Coccinsäurehy. =	2800,68 . .	100,00

oder

1 At.	wasserfr. Säure	2688,21 . .	95,99
1 »	Wasser	112,47 . .	4,01
		2800,68 . .	100,00

Die Cocinsäure ist die in der Butter der Cocosnuss enthaltene krystallisirbare Säure. — Man erhält die Cocosbutter durch heifses Auspressen der getrockneten Mandel oder durch Auskochen mit Wasser. Die Cocosbutter ist weifs, von Schmalzconsistenz, schmilzt bei 20 – 22° und erstarrt bei 18°; sie besitzt einen unangenehmen Käsegeruch und ähnlichen Geschmack; wird leicht ranzig und unterscheidet sich von anderen Fetten durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol.

Zur Darstellung der Cocinsäure wird die Cocosbutter mit Alkali wie gewöhnlich verseift, die erhaltene Seife durch Mineralsäuren zersetzt, die abgeschiedenen fetten Säuren nach dem Erstarren zwischen Fliefspapier stark ausgepresst, bis dieses keine flüssige fette Säuren mehr aufnimmt. Der feste Rückstand wird alsdann zum zweitenmale in Natronseife verwandelt, diese in Wasser wiederholt aufgelöst, durch Kochsalz wieder abgeschieden, zuletzt durch Weinsäure zersetzt und die abgeschiedene fette Säure so lange in Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant ist.

Die reine Cocinsäure ist vollkommen geruchlos, blendend weifs, sie schmilzt bei 35° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer porcellanartigen, durchaus nicht krystallinischen, an den Rändern durchscheinenden

Masse; sie lässt sich ohne Veränderung destilliren. Durch Schmelzen mit Bleioxyd verliert das Hydrat 4 Proc. Wasser. Die Cocinsäure verbindet sich mit den Alkalien zu Salzen, welche den Seifen der fetten Säuren ähnlich sind.

Das cocinsaure Silberoxyd ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Cocinsaures Aethyloxyd. Formel: $C_{27}H_{32}O_3 + AeO$. Beim Sättigen einer Auflösung von Cocinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, scheidet sich der Cocinsäureäther aus. Durch Schütteln mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser, Destilliren oder längeres Stehen über Chlorcalcium wird dieser Aether rein erhalten. Er ist farblos, dünnflüssig und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Durch seine Analyse wurde in 100 Thln. erhalten: 74,88 Kohlenstoff, 12,84 Wasserstoff und 12,28 Sauerstoff. Bromeis. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. p.* 277.) *J. L.*

Cocosnussbutter. — Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera*, *C. butyracea* erhalten. Sie ist weifs, von Salbenconsistenz, schmeckt mild, schmilzt bei 20° und gesteht bei 18°, wird sehr leicht ranzig und giebt mit Natron eine widrig riechende Seife. Sie ist ein Gemenge von einem flüssigen und einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fett, welches letztere nach Pelouze und Boudet mit Elaidin identisch seyn soll, was aber durch die Untersuchungen von Brandes (*Arch. d. Pharm. Bd. XV. S.* 115) und Bromeis (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S.* 277) nicht bestätigt wurde. Brandes nennt das feste Fett Cocin; es besteht nach ihm aus Cocinsäure, gebunden an Glyceryloxyd.

Man erhält das Cocin, indem die von der Schale befreiten und zerschnittenen Cocosnüsse so oft mit Weingeist von 97 Proc. ausgekocht werden, als sich beim Erkalten noch davon abscheidet. Es wird alsdann durch wiederholtes Auflösen und Pressen zwischen Filtrirpapier von dem flüssigen Fett befreit. Es ist weifs, glänzend, blättrig krystallinisch, schmilzt bei 24 — 25°, löst sich leicht in wasserfreiem Aether, schwieriger in starkem Alkohol. Bei der trockenen Destillation liefert es Akrolein (s. auch Cocinsäure).

Das flüssige Fett der Cocosnuss ist nicht weiter untersucht. *Wl.*

Cocostalgsäure s. Cocinsäure.

Codeïn. Organische Salzbase, enthalten im Opium, von Robiquet entdeckt. Formel: $C_{35}H_{40}N_2O_5$. (Vrgl. d. Art. Basen, organ. p. 705).

Zur Darstellung des Codeins wird der bis zur Syrupsconsistenz abgerauchte wässrige Opiumauszug mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, die Masse mit etwas Wasser verdünnt, der gebildete mekonsaure Kalk abgeschieden, mit kleinen Mengen Wasser einige Male ausgewaschen und ausgepresst. Die rückständige Flüssigkeit wird abgedampft, wobei man zur Neutralisation der freien Säure Stücke von Marmor hineinlegt, von dem aufs Neue ausgeschiedenen mekonsauren Kalk abgegossen und ruhig hingestellt, worauf ein Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codeïn krystallisirt. Dasselbe wird auf einem Seihtuche gesammelt, und die Mutterlauge ausgepresst; sie ist schwarzbraun und enthält kein Doppelsalz mehr. Das erhaltene gefärbte Salz löst man zur weitern Reinigung in Wasser, setzt zur Lösung Chlorcalcium und verdunstet, bis die Lösung beim Erkalten durch Ausscheidung von Krystallen gesteht;

Digitized by Google

letztere werden durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, die fast nur Chlorcalcium aufgelöst behält, dann in mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser wieder aufgelöst, und die Lösung wiederum verdunstet, bis sie beim Erkalten gesteht; aus der Masse wird dann von Neuem die Mutterlauge ausgepresst, die jetzt wenig Chlorcalcium, dagegen aber etwas von den organischen Basen enthält, die man daraus wieder niederschlagen kann. Das so erhaltene noch bräunliche Salz wird durch Auflösen in siedendem Wasser, indem man dabei die freie Säure mit etwas kohlensaurem Kalk neutralisirt, und Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle, welche man unter öfterm Umschütteln bei etwa + 88° darauf wirken lässt, gereinigt. Die nach 24 Stunden filtrirte, noch schwach gefärbte Flüssigkeit wird, wenn die Kohle in hinreichender Menge angewendet worden war, durch Zusatz von etwas Salzsäure farblos, welche zugleich die Krystallisation des Salzes beim darauf folgenden Verdampfen befördert. Das so erhaltene reine Salz wird in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen. Dadurch wird nur das Morphin gefällt, während das Codeïn mit dem Ammoniak ein Doppelsalz bildet und aufgelöst bleibt. Das ausgeschiedene Morphin filtrirt man ab und verdunstet die Flüssigkeit, um den Ueberschuss des Ammoniaks zu verjagen; dabei scheidet sich noch etwas Morphin ab, welches man abfiltrirt. Die hierauf bis zum Krystallisationspunkte verdunstete Lösung wird mit Kalilauge versetzt, wodurch unter Entwickelung von Ammoniak eine durchscheinende klebrige Materie von fettartigem Ansehen sich ausscheidet, welche durch Aufnahme von Wasser aufquillt, hart wird und eine solche Consistenz annimmt, dass sie vor dem Waschen mit Wasser zerrieben werden kann. Diese Materie ist Codeïn in Verbindung mit einer andern, noch nicht untersuchten Substanz; durch Behandeln mit kochendem Aether wird daraus reines Codeïn ausgezogen. Die Aether-Lösung giebt beim Verdunsten eine zähe Masse; aber bei Zusatz von etwas Wasser vor dem Verdunsten scheidet sich das Codeïn in nadelförmigen Krystallen als Hydrat aus. — Von 50 Pfund Opium bekommt man nur 3 bis 4 Unzen Codeïn.

Das Hydrat des Codeïns scheidet sich aus der wässrigen Lösung in ansehnlichen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die theils 4seitige Prismen mit 4seitiger Zuspitzung, theils Rhombenoktaëder sind, aus. Es hat keinen Geruch, wenig Geschmack, schmilzt bei + 150°, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Stark alkalisch reagirend. Nicht flüchtig. Auf Platinblech erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit Flamme. 100 Thle. Wasser lösen 12,6 Thle. bei + 15°, 37 Thle. bei + 43° und 58,8 Thle. bei + 100° auf; von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Wird es mit weniger Wasser, als zur Auflösung erforderlich ist, gekocht, so schmilzt der Ueberschuss zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit, indem das Codeïnhydrat in Wasser bei + 100° sein chemisch gebundenes Wasser verliert und dann schmelzbar ist (Couërbe). Beim Erhitzen verliert das Codeïnhydrat sein Wasser noch vor der beginnenden Zersetzung. Von Salpetersäure wird das Codeïn nicht geröthet, durch Eisenoxydsalze nicht blau gefärbt. Mit Jod verbindet es sich zur braunen, in Alkohol löslichen Masse; es zersetzt nicht die Jodsäure. Es giebt neutrale, mehrentheils krystallisirbare Salze von bitterm Geschmack, deren Lösungen durch Galläpfeltinctur gefällt werden. Es wirkt narcotisch, übrigens verschieden von Morphin. Gleich diesem wird es neuerlich als Arzneimittel angewendet. *Schn.*

Digitized by Google

Coelestin wird der als Mineral vorkommende schwefelsaure Strontian genannt. Sein Krystallsystem ist das 2- und 2gliedrige, von dem des Schwerspaths nur durch Winkelgröfsen abweichend. Aufser in Krystallen kommt er auch in strahligen und faserigen Massen vor; seltener ist er farblos, gewöhnlich hellblau gefärbt; specif. Gew. = 3,9. Ist im reinsten Zustande $SrO + SO^3$, enthält aber oft Baryt oder Kalk. Er kommt vorzugsweise im Kalksteine vor, z. B. im deutschen Muschelkalk, in den ausgezeichnetsten Krystallen in Begleitung von Schwefel auf Sicilien; jedoch auch auf Erzgängen und in Augitporphyren. *R.*

Cölner Gelb, besteht nach der Analyse von Boutron-Charlard aus 7 Thln. Gyps, 1 Thl. schwefelsaurem Bleioxyd und 2 Thln. chromsaurem Bleioxyd. Diese Farbe ist schön gelb und deckt gut. (S. chromsaures Bleioxyd.) *S.*

Coerulin. Wenn man die blaue Auflösung des Indigo in Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grad mit kohlensaurem Kali sättigt, so entsteht ein blauer Niederschlag, den man auf dem Filter abtropfen lässt und auspresst, oder mit einer Lösung von 4 essigsaurem Kali in 100 Wasser und nachher mit Alkohol wäscht. Der feuchte Niederschlag ist voluminös, fällt beim Trocknen zusammen und wird kupferglänzend. Er löst sich leicht in siedend heifsem Wasser und fällt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten nieder. Kaltes Wasser löst $^1/_{140}$ auf und wird undurchsichtig, tief blau. Beim Verdunsten bleibt eine wie zuvor kupferglänzende Masse zurück. Dieser Körper, welcher praecipitirter Indigo, blauer Carmin, Indigo soluble genannt wurde, ist eine Verbindung von Indigschwefelsäure mit Kali, während indigunterschwefelsaures Kali beim Fällen in der Mutterlauge bleibt. Walter Crum, der zuerst die salzartige Zusammensetzung dieser Verbindung nachwies, zeigte, dass sie anstatt Kali auch andere Basen, wie Natron und Ammoniak enthalten kann, und nannte den mit der Schwefelsäure verbundenen blauen Farbstoff Coerulin und die Salze dieser Säure Coeruleosulphates. (S. Indigo.) *S.*

Coerulinschwefelsäure und

Coerulinunterschwefelsäure sind die beiden Säuren, welche die beim Auflösen des Indigo in englischer oder rauchender Schwefelsäure erhaltene, tiefblau gefärbte Auflösung bilden. (S. Indigschwefelsäure und Indigunterschwefelsäure.) *S.*

Coffein syn. mit Caffein Th. II. S. 14.

Cognac (Franzbranntwein). Nach dem Orte Cognac in Frankreich ist der in diesem Lande durch Destillation des Weins gewonnene Branntwein benannt worden. Derselbe ist blassgelb gefärbt durch einen geringen Gehalt von Gerbsäure, welche ihm aufserdem einen eigenthümlichen Geschmack ertheilt. Daher entsteht durch einen Tropfen Eisenvitriollösung eine blauschwarze Färbung in dem Cognac (holländische Probe). Ein Zusatz von etwas Eichenrindentinctur ertheilt anderm Branntwein ähnliche Eigenschaften. Der Cognac ist ferner ausgezeichnet durch seine Reinheit von unangenehmen Fuselölen und durch einen gewürzhaften, milden Geschmack, welcher von einem Gehalt an Essigäther und Oenanthäther herrührt. Der Cognac wird nachgekünstelt, indem man einer Flasche reinen, starken Branntweins 1 bis 2 Drachmen Essigäther zusetzt und ihn mit gebranntem Zucker (s. Caramel)

Digitized by Google

gelb färbt. Man erkennt ein solches Product daran, dass es beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, der aus Caramel besteht und von Eisensalzen nicht geschwärzt wird. (Vergl. Branntwein.) S.

Cohäsion, *Cohärenz*, Zusammenhang oder richtiger Zusammenhalt, die Eigenschaft, vermöge welcher gleichartige Theilchen, die Theilchen eines und desselben Körpers, einer Trennung oder Verschiebung widerstreben, wogegen man unter Adhäsion, Adhärenz, Anhaftung, dieselbe Anziehung versteht, wenn sie sich unter Theilchen von ungleichem Stoff oder Aggregatzustand äufsert. Um eine Glasplatte zu zerbrechen, hat man die Cohäsion, um daran sitzendes Zinnamalgam abzusondern, die Adhäsion zu überwinden. Ebenso ist es die Adhäsion, welche macht, dass Wasser an Eis hängen bleibt.

Beide Eigenschaften äufsern sich nur bei der, wenigstens für unsere Sinne, unmittelbaren Berührung der Körper, und man leitet sie daher von Kräften her, die nur in unendlich kleine Fernen wirken. In Folge hievon ist der Zusammenhalt eines starren Körpers in dem kleinsten Stücke eben so stark, als in einer grofsen Masse, und wenn wir ihn durch einen Schnitt aufgehoben haben, so lässt er sich, wie eben und glatt die Schnittflächen uns auch erscheinen mögen, durch Zusammenlegen dieser nie ganz wieder herstellen, weil wir die Theilchen nicht in die innige Berührung zurückführen können, in welcher sie sich zuvor befanden.

Die Cohäsion ist eine Eigenschaft sowohl der starren (festen) als der flüssigen Körper. Bei letzteren bedingt sie mit die Tropfengestalt, ist aber nur schwach und mit einer grofsen Verschiebbarkeit der Theilchen gepaart, weshalb alle Flüssigkeiten unter der Wirkung der Schwerkraft nur verhältnissmäfsig kleine Tropfen bilden und in gröfseren Massen, innerhalb eines Gefäfses, eine horizontale Oberfläche anzunehmen suchen. Bei Gasen fehlt sie ganz.

Dagegen ist die Cohäsion bei starren Körpern vergleichungsweise sehr stark, obwohl nach der Natur derselben in sehr verschiedenem Grade. Vielleicht entspringt diese Stärke aus der gröfseren Nähe der Theilchen, wofür auch der Umstand spricht, dass sie mit steigender Temperatur, also, nach unseren Vorstellungen, mit gröfserer Auseinanderrückung der Theilchen, abnimmt. Dies ist der Fall sowohl bei starren als bei flüssigen Körpern, wie es für letztere die mit der Temperatur abnehmende Tropfengröfse beweist.

Bei den starren Körpern ist die Cohäsion nicht blofs stark, sondern auch mannigfaltig in der Erscheinungsweise. Sie giebt diesen Körpern nicht nur im Allgemeinen Festigkeit, sondern äufsert sich bei ihnen auch als Härte, Sprödigkeit, Zähigkeit, Dehnbarkeit, Weichheit u. s. w., je nach dem Grade, mit welchem die Theilchen einer Trennung oder Verschiebung widerstreben.

Hart nennt man einen Körper, dessen Theilchen schwer zu trennen und noch schwerer zu verschieben sind, der also sehr ungern reifst und bricht, aber doch lieber als sich streckt und biegt. Ein solcher ist der Diamant. Lassen die Theilchen sich leicht trennen, aber schwer verschieben, so ist der Körper spröde. Der Schwefel in gewöhnlicher Temperatur, die meisten in Wasser löslichen Salze geben Beispiele hiervon. Ist die Trennung der Theilchen schwierig, aber verknüpft mit einer mehr oder weniger beträchtlichen Verschiebbarkeit, so heifst der Körper

Digitized by Google

zäh, dehnbar, streckbar. Dergleichen sind Eisen, Phosphor, Leder. Sind beide, Trennung und Verschiebung der Theilchen, leicht zu bewerkstelligen, so hat man es mit einem weichen Körper zu thun. Ein Extrem davon ist die Butter in mittleren Temperaturen.

Keine dieser verschiedenen Abstufungen der Cohäsion findet sich ganz isolirt; im Gegentheil kann man wohl sagen, dass sie alle fast immer in jedem Körper vereint vorkommen, nur dem Grade nach verschieden. Dimensionen und Temperatur des Körpers, sowie die Zeit, während welcher man ihn den äufseren Kräften aussetzt, tragen sehr viel zur Entfaltung der Cohäsionsstufen bei. So scheint Glas in kleinen Stücken ein durchaus spröder Körper zu seyn; nehmen wir aber einen mehre Fufs langen Streifen, selbst von dickem Spiegelglase, so können wir ihn beträchtlich biegen, ohne dass er bricht. Steigern wir die Temperatur, so wird das Glas ein zäher und zuletzt weicher, in Fäden ausziehbarer Körper. Eben so einflussreich ist die Zeit. Fast alle Körper lassen sich krümmen, wenn sie nur hinreichend lange und in allmählig verstärktem Grade der geeigneten Kraft ausgesetzt werden. Will man einen Siegellackfaden rasch beugen, so bricht er unfehlbar; langsam gebeugt aber, giebt er nach und krümmt sich. So ist es auch mit der Tragkraft. Ein Gewicht, welches auf kurze Zeit von einem Drahte getragen wird, ohne dass er sich verlängert oder reifst, bewirkt beides vielleicht nach Monaten oder Jahren.

Noch verwickelter werden die Cohäsionserscheinungen bei den starren Körpern durch deren Elasticität, d. h. durch die Eigenschaft, vermöge welcher die Theilchen, wenn sie durch äufsere Kräfte aus ihrer natürlichen Lage, in sey es gröfsere oder geringere Abstände, versetzt worden sind, nach Entfernung der Kräfte in diese Lage zurückzukehren suchen. Diese Eigenschaft ist ebenfalls sehr allgemein und fehlt in schwachem Grade wohl bei keinem starren Körper. Andrerseits sind alle eigentlich elastischen Körper es nur innerhalb gewisser Gränzen. Verstärkt man die äufsere Kraft über eine gewisse Gränze hinaus, so kehren die Theilchen, sich selbst überlassen, nicht ganz wieder in ihre frühere Lage zurück. Es findet, wenn die Kraft eine ziehende war, eine bleibende Verlängerung statt und zuletzt erfolgt ein Reifsen. Innerhalb jener Gränze, welche man die Elasticitätsgränze nennt, ist ein Körper vollkommen elastisch, aufserhalb derselben dehnbar.

Cohäsion und Elasticität hängen demnach aufs innigste mit einander zusammen und beide entspringen aus dem Bestreben der Körpertheilchen, ihre relative Lagen und Abstände gegen äufsere Kräfte zu behaupten. Was man Cohäsion nennt, ist die Reaction gegen Processe, die, wie Ziehen, Beugen, Quetschen, Drehen, mit oder ohne Aenderung der Lage eine Vergröfserung des Abstands der Theilchen zu bewirken suchen. Diese Reaction ist bei starren Körpern im Allgemeinen grofs, bei flüssigen gering, und bei gasigen negativ. Die umgekehrte Reaction, der Widerstand gegen gröfsere Annäherung der Theilchen, nennen wir Compressibilität oder Zusammendrückbarkeit. Diese Reaction ist bei starren wie bei flüssigen Körpern sehr grofs (d. h. die Zusammendrückbarkeit sehr klein), obwohl bei letzteren im Allgemeinen etwas geringer, und selbst bei Gasen, bei denen sie unter gewöhnlichen Umständen gering ist, wächst sie, gemäfs dem Mariotte'schen Gesetz, wie der Druck bis zur Liquefaction dieser Körper.

Endlich tritt noch bei starren Körpern der Umstand hinzu, dass sie

Digitized by Google

in ihrem normalen Zustande, d. h. regelmäfsig krystallisirt, nach verschiedenen Richtungen einen ungleichen Grad von Cohäsion entfalten, sobald wenigstens ihre Krystalle nicht zum regulären oder tesseralen Systeme gehören. Es giebt über die Cohäsion und Elasticität der starren Körper eine überaus grofse Zahl von Messungen und theoretischen Untersuchungen, aber so gut wie alle betrachten dabei diese Körper als homogen, während wir wissen, dass diese Homogenität selten oder fast nie in Wirklichkeit stattfindet, vielmehr nur scheinbar ist, und in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen durch ein Aggregat von überaus kleinen Krystallen nur dem blofsen Auge so vorgeführt wird. Die bisherigen Angaben über die Cohäsion starrer Körper, wie schätzbar sie auch in technischer Beziehung sind, dürfen vom streng wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus nur als erste Annäherung zur Kenntniss dieser verwickelten Erscheinungen angesehen werden.

Wir glauben demnach hier das Detail dieser Untersuchungen um so mehr übergehen zu dürfen, als eine nur einigermafsen genügende Darstellung einen Umfang und eine Entwickelung mathematischer Formeln nöthig machte, die für den Zweck und die Gränzen dieses Werks ganz ungeeignet seyn würde.

Wir wollen hier nur noch bemerken, dass die Cohäsionskräfte, die in ihrer regelmäfsigen Wirksamkeit vermuthlich identisch sind mit denen, welchen wir die Bildung der Krystalle zuschreiben, in einer grofsen Zahl von chemischen Processen eine wichtige Rolle spielen. Wie der Act der Auflösung (s. d. Art.) oder Schmelzung als eine Ueberwindung der Cohäsionskräfte des sich lösenden oder in Fluss gerathenden Körpers betrachtet werden kann, so treten andrerseits bei Fällungen und Erstarrungen diese Kräfte wieder zum Vorschein. Immer äufsern diese einen bedeutenden Einfluss auf die Verwandschaftskräfte und mitunter gehen sie so in einander über, dass es schwer hält, zu sagen, ob beide in letzter Instanz verschieden seyen oder nicht. *P.*

Cohobation (*Cohobatio*), die mehrmalige Destillation einer Flüssigkeit über eine Substanz, um erstere desto vollständiger mit den in letzterer enthaltenen flüchtigen Stoffen zu beladen. Namentlich Wässer, die mehrmals über frische Portionen einer vegetabilischen Substanz abgezogen worden, nennt man *cohobirte*. Die älteren Chemiker bedienten sich zum Cohobiren der Gefäfse, die im Artikel Circulation beschrieben worden. *P.*

Colchicin, *Colchicine*. — Von Pelletier und Caventou zuerst beobachtete, aber für Veratrin gehaltene organische Salzbase, deren Eigenthümlichkeit später von Geiger und Hesse nachgewiesen wurde. Sie ist in allen Theilen der Zeitlose (*Colchicum autumnale*) und wahrscheinlich auch in anderen Colchicum-Arten enthalten.

Zusammensetzung und Formel: unbekannt.

Man erhält das Colchicin am besten nach der von Geiger gegebenen Vorschrift aus den zerstofsenen Samen. Sie werden mit schwefelsäurehaltigem Alkohol in der Wärme ausgezogen, die saure Flüssigkeit mit Kalkhydrat übersättigt, der überschüssige Kalk aus dem Filtrat mit sehr wenig Schwefelsäure entfernt und der Alkohol abdestillirt. Die concentrirte wässrige Flüssigkeit versetzt man mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali, presst den Niederschlag zwischen vielfach gelegtem Filtrirpapier und behandelt ihn, nach dem Trocknen, mit absolutem Al-

Digitized by Google

kohol, entfärbt den Auszug mittelst thierischer Kohle und verdampft das Filtrat in sehr gelinder Wärme. Ist das Colchicin noch nicht farblos, so wird es wiederholt in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle entfärbt, oder man bindet es an verdünnte Schwefelsäure, fällt es aus dieser Verbindung mit überschüssigem Kalkhydrat und zieht es aus dem Niederschlag mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers löst man den Rückstand in Weingeist, entfärbt nochmals mit Blutkohle und verdampft das mit etwas Wasser versetzte Filtrat in gelinder Wärme. — Auf ganz ähnliche Art gewinnt man das Colchicin aus den Blumen und der im Juli gesammelten frischen Wurzel.

Das Colchicin krystallisirt aus der mit Wasser versetzten weingeistigen Auflösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Auflösung bleibt es als durchsichtige, firnissartige Masse zurück. Es schmeckt anhaltend bitter und scharf, nicht brennend wie Veratrin, ist geruchlos, nicht Niesen erregend wie letztere Base. Es reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier; es ist luftbeständig, schmilzt leicht in gelinder Wärme und verbrennt in stärkerer Hitze mit heller Flamme. In Wasser ist das Colchicin ziemlich leicht löslich, wodurch es sich leicht von Veratrin unterscheidet; die verdünnte Auflösung wird durch Jodtinctur kermesbraun gefällt; Platinchlorid giebt damit einen gelben, Gallustinctur einen weifsen, flockigen Niederschlag. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt das Colchicin dunkel violett oder blau; die Farbe geht schnell in Olivengrün und Gelb über; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, nicht violett, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin wird von Säuren vollständig neutralisirt und bildet damit äufserst bitter, dann kratzend schmeckende Salze, wovon einige, wie das schwefelsaure Colchicin, krystallisirbar und luftbeständig sind. Sie sind sehr leicht auflöslich in Wasser und Weingeist; die wässrige Auflösung verhält sich gegen Jod und Gallustinctur wie das reine Colchicin; aus concentrirten Auflösungen wird das Colchicin durch ätzende Alkalien gefällt, aus verdünnten nicht.

Das Colchicin wirkt, wie auch seine Salze, giftig und bringt schon in geringen Dosen heftiges Erbrechen und Purgiren hervor; $^1/_{16}$ Gran tödtete eine junge Katze binnen 12 Stunden. Das Colchicin verdient, seiner Wirksamkeit gegen gewisse Gichtkrankheiten wegen, die Aufmerksamkeit der Aerzte in hohem Grade. (*Ann. d. Pharm. Bd.* 7, *S.* 274 und *Geiger's Pharm.* V. Aufl. I. S. 1217.) *Wl.*

Colcothar s. Caput Mortuum T. II. S. 78.

Coliren — Durchseihen, eine Operation, welche die Entfernung gröberer Theile aus Flüssigkeiten bezweckt und die besonders häufig bei pharmaceutischen Arbeiten, bei Decocten u. s. w. Anwendung findet. Zu diesem Ende wird das Colirtuch, ein Stück Zeug (Leinwand, Flanell) über die Oeffnung eines Gefäfses oder über ein Sieb gebreitet oder auf einen viereckigen Rahmen (Tenakel) gespannt und die Flüssigkeit aufgegossen, deren gröbere Theile zurückbleiben. Das Durchgelaufene ist anfangs trüb, später häufig vollkommen klar, indem die Poren des Zeuges sich theilweis verstopfen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser abgespült oder ausgepresst, was gewöhnlich mit den Händen, bei gröfseren Mengen mittelst der Presse geschieht. Man hat für die medicinischen De-

Digitized by Google

cocte sogenannte Decoctpressen erfunden, die jedoch die einfache Operation des Colirens zu umständlich machen. In Beziehung auf die Wahl der Zeuge zum Coliren bemerke man: dass schleimige Flüssigkeiten leichter durch Flanell laufen, dass ätzende Flüssigkeiten (Lösungen von Kali und Schwefelkalium) die Wolle schnell auflösen und daher durch starke Leinwand colirt werden müssen. Geschmolzene Fette und Harze colirt man durch Werg, welches man locker auf einen erhitzten eisernen Seihlöffel gebreitet hat. (Vergl. Filtriren.) *S.*

Colla piscium s. Hausenblase.

Collector der Elektricität ist der Namen einer Modification des Condensators, welche von Cavallo angegeben worden ist, die sich übrigens vor dem gewöhnlichen Condensator (s. d. Art.) weder durch höhere Empfindlichkeit, noch durch gröfsere Bequemlichkeit beim Gebrauche auszeichnet Wir glauben daher die nähere Beschreibung des Collectors, welche höchstens ein historisches Interesse haben könnte, hier übergehen zu dürfen. *B.*

Colletiin. — In der *Colletia spinosa* enthaltener Bitterstoff. Krystallinisch, in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol leichtlöslich (Reufs, in *Buchn. Repert. Bd. LII. p.* 72). *Wl.*

Collyrit s. Kollyrit.

Colocynthin, Coloquinthenbitter. — In dem Mark der Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthaltener Bitterstoff. — Zur Darstellung des Colocynthins wird das von den Kernen befreite Mark mit kaltem Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich das Colocynthin in ölartigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab (Vauquelin) — oder man zieht das wässrige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt (Braconnot). — Herberger erschöpft das wässrige Extract mit Alkohol, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in viel warmem, aber nicht siedendem Wasser auf und fällt das Filtrat mit Bleizucker, wo das Colocynthin in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Beim Verdampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit bis zum Syrup und Vermischen mit Ammoniak fällt das Colocynthin in gelben Flocken nieder, die durch Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen zur Trockne reiner erhalten werden. — Das Colocynthin ist eine braun- oder blassgelbe, durchscheinende, spröde Masse, von muschligem Bruch; es schmeckt äufserst bitter, wirkt drastisch purgirend, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässrige Lösung, Säuren und zerfliefsliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird ferner durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd gefällt, nicht aber durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd; ätzende Alkalien geben ebenfalls keinen Niederschlag damit. (*Journ. d. Phys.* 34. 337. *Geiger's Magaz.* 9. 62.) *Wl.*

Colophen, Colophilen s. Camphen.

Colopholsäure. (Gammaharz des Colophons. Berz.) Wenn man Pininsäure der trockenen Destillation unterwirft, bis ein Drittel übergegangen ist, so hat sich das Uebergegangene in eine neue Säure verwandelt, in Colopholsäure. Sie unterscheidet sich von der Pininsäure durch

Digitized by Google

ihre braune Farbe, gröfsere Affinität zu den Salzbasen und durch ihre schwere Löslichkeit in Alkohol von 67 Proc. Ihre Salze gleichen denen der Pininsäure. Das gewöhnliche Colophon enthält verschiedene Mengen dieser Säure, verschieden nach der Temperatur bei der es umgeschmolzen und wodurch die Colopholsäure darin erzeugt wurde. *S.*

Colophon (Colophonium; Geigenharz; Colophane; Camphenoxyd).

Zusammensetzung: $C_{10}H_{16}O$.

Analysen von Planchet und Sell.

			Berechnet.
Kohlenstoff	80,04	79,27	79,28
Wasserstoff	10,01	10,15	10,34
Sauerstoff	9,95	10,58	10,37
	100,00	100,00	100,00

Wenn die verschiedenen Sorten des Terpentins zur Gewinnung des Terpentinöls mit Wasser destillirt werden, so hinterlassen sie als harzigen Rückstand das Colophon. War der Rückstand noch nicht völlig von Terpentinöl befreit, so ist er nicht klar, erweicht leichter, und wird gekochter Terpentin genannt. In offenen Kesseln, bis zur Entfernung alles Oeles nochmals geschmolzen, erhält er die Eigenschaften des Colophons. Wird der gekochte Terpentin noch heifs mit 15 Proc. Wasser zusammengerührt, so bildet er eine undurchsichtige, schmutziggelbe Masse, die unter dem Namen gelbes Fichtenharz vorkommt. Ein ähnliches Product wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Colophon mit 1 Thl. weifsem Fichtenharz unter Einmischung von Wasser bereitet, von welchem letzterm es 4 bis 6 Proc. enthält.

Das Colophon ist entweder hellbräunlich, im reinsten Zustande blassgelblich, durchsichtig (*Colophonium album*) oder dunkelbraun (*Colophonium commune*) durchscheinend, in der Kälte spröde, von muschligem Bruch und leicht in ein gelbliches Pulver zu verwandeln. Es ist fast geruch- und geschmacklos. Sein spec. Gew. ist 1,07 bis 1,08.

Das Colophon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, in Fetten und flüchtigen Oelen. Von Steinöl wird es in zwei Harze zerlegt, von welchen das eine in Steinöl unlöslich ist (s. unten). Von Salpetersäure wird das Colophon unter Entwickelung von salpetriger Säure aufgelöst. Mit ätzenden Alkalien bildet es Harzseifen, die jedoch aus ihren wässrigen Lösungen durch Kochsalz nicht abgeschieden werden und keinen Seifenleim geben. Zur Darstellung einer solchen Verbindung wird Colophon in einem eisernen Gefäfse geschmolzen und nach und nach starke Kalilauge in kleinen Antheilen hinzugefügt, wo sich beide unter heftiger Entwickelung von Wasserdampf zu einer harten, brüchigen, aufgeblähten Masse vereinigen, die beim gehörigen Verhältniss von Kali in Wasser und in erhitztem Leinöl vollständig löslich ist. Die wässrige Lösung ist ohne alkalische Reaction und schmeckt bitter.

In der Wärme erweicht das Colophon bei 69°, backt zusammen und schmilzt bei 135°. Bei stärkerm Erhitzen färbt es sich dunkler, indem ein Theil desselben in eine braungefärbte Säure (s. Colopholsäure) übergeht. Rasch destillirt, giebt das Colophon, neben etwas saurem Wasser und kohligem Rückstand, flüchtiges Oel, welches nach Deville aus Colophen, wahrscheinlich mit beigemengtem Tereben, besteht und durch einen Gehalt von unverändertem Colophon gelb gefärbt ist.

Digitized by Google

(Vergl. Camphen.) Wird Colophon über eine Legirung von Kalium mit Antimon destillirt, so liefert es, unter Entwickelung von Wasserstoff, Colophen und einen kohlereichern Körper. Der bei der Destillation des Colophons bleibende Rückstand von Kohle beträgt nur ¾ Proc. In der Glühhitze zersetzt, liefert es eine grofse Menge ziemlich reinen Leuchtgases.

Die Anwendung des Colophons ist sehr mannigfaltig. Es dient zum Bestreichen des Violinbogens, um dessen Weggleiten über die Saiten zu verhindern, ferner zu Kitten, Firniss, zum Löthen, Kalfatern, in der Böttcherei, Feuerwerkerei und in der Pharmacie zu Pflastern und Salben. Die oben erwähnte Auflösung des Colophons in Kali gebraucht man in der Papierfabrikation anstatt Leim. Eine gewisse Portion der Colophonseife dem Buchdruckerfirniss zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft, weniger durchzuschlagen und mit schwacher Lauge sich leicht von den gebrauchten Lettern abwaschen zu lassen. Aufserdem findet das Colophon eine bedeutende Anwendung zur Leuchtgasfabrikation.

Nach der Untersuchung von Unverdorben besteht das Colophon zum gröfsten Theil aus einem Gemenge von zwei Harzen, welche die Eigenschaft von Säuren besitzen und von ihm Sylvinsäure und Pininsäure genannt wurden. Berzelius nennt die erstere Betaharz und die letztere Alphaharz des Colophons. Beide Säuren sind isomer und ihre Zusammensetzung entspricht nach den Analysen von H. Rose, Blanchet und Sell, Trommsdorf jr. und J. L. der Formel $C_{10}H_{15}O$. Hieraus folgt, dass das Colophon selbst das Verhalten einer Säure zeigt und eine gleiche oder doch höchst ähnliche Zusammensetzung hat. Aufserdem enthält das Colophon, je nach der Temperatur bei der es geschmolzen wurde, eine veränderliche Menge von braunem Gammaharz (Colopholsäure), das beim Erhitzen aus der Pininsäure entsteht. Der beim Behandeln des Colophons mit Steinöl ungelöst bleibende Theil ist wahrscheinlich identisch mit dem in Steinöl unlöslichen Harz, das aus der Pininsäure entsteht, wenn die alkoholische Lösung derselben längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt bleibt.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Colophons mit der des Terpentinöls ($= 2\ C_{10}H_{16}$), so erscheint es am einfachsten, dasselbe als ein Oxyd des letztern zu betrachten, entstanden durch Hinzutreten von Sauerstoff zu den Bestandtheilen des Terpentinöls. In der That verharzt sich das Terpentinöl an der Luft unter Sauerstoffaufnahme. Die Formel des Colophons wäre alsdann $C_{10}H_{16}O$ und da das Terpentinöl ein Kohlenwasserstoff aus der Gruppe des Camphens ist, so könnte das Colophon Camphenoxyd genannt werden.

Die oben angeführten Zahlen zeigen jedoch, dass die Analyse des Colophons, gegen die Regel, weniger Wasserstoff gab, als die Formel $C_{10}H_{16}O$ verlangt. Seine Zusammensetzung ist daher wahrscheinlich eine andere und der Uebergang des Terpentinöls in Colophon kann auf die Weise geschehen, dass 2 At. Wasserstoff des letztern mit Sauerstoff verbunden ausgeschieden werden und zum Rest noch 1 At. Sauerstoff hinzutritt, $C_{10}H_{16} + O_2 = H_2O,\ C_{10}H_{14}O$, in welchem Fall das letztere der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung des Colophons wäre, oder wenn man das von Rose gefundene Atomgewicht des Colophons der Berechnung seiner Formel zu Grund legt, $C_{40}H_{56}O_4$. Mit der Analyse stimmt sehr genau die Formel $C_{40}H_{60}O_4$. Nach der letztern würden aus 2 At. Terpentinöl, $2\ C_{20}H_{32} = C_{40}H_{64}$ hinwegge-

Digitized by Google

nommen 4 At. Wasserstoff, diese wären ersetzt durch 2 At. Sauerstoff, $C_{40}H_{60}O_2$ und dieses neu entstandene Oxyd hätte sich mit zwei weiteren Atomen Sauerstoff zu Pinin- und Silvinsäure vereinigt. Wirklich scheint in dem Terpentinöl ein Theil des Wasserstoffs weniger innig verbunden zu seyn, da das mit so schwacher Verwandtschaft begabte Jod mit Leichtigkeit dem Terpentinöl einen Theil Wasserstoff entzieht. Diese Voraussetzung würde durch die Formel $C_{20}H_{30} + H_2$ für die Constitution des Terpentinöls versinnlicht. (Vergl. Harze, Bildung derselben und *Geig. Pharm.* V. Aufl. S. 1069.) *S.*

Colophonit nennt man gewisse braune Abänderungen des Granats.

Colophonsäure s. Colophon, Pinin und Sylvinsäure.

Coloquinthenbitter s. Colocynthin.

Colostrum heifst diejenige Milch der Säugethiere und Frauen, welche in den ersten Tagen nach erfolgter Niederkunft, vor Eintritt des sogenannten Milchfiebers, abgesondert wird. Das Colostrum unterscheidet sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften einigermafsen von der später abgesonderten eigentlichen Milch. Es ist weifsgelb von Farbe, dicklich, schmeckt sehr süfs und zeigt unter dem Mikroskope, aufser den Fetttropfen der gewöhnlichen Milch, gröfsere granulöse Körper, welche in Aether löslich sind, von Alkalien nicht aufgelöst werden und wahrscheinlich aus einer Anhäufung von Fettkügelchen (in eigene Zellen eingeschlossen?) bestehen. Man hat sie *Corps granuleux* genannt.

Die wesentlichen chemischen Bestandtheile des Colostrums sind ganz die der eigentlichen Milch, nämlich Casein, Butterfett, Milchzucker und Wasser, aber die Menge der ersteren im Verhältniss zum Wasser ist bedeutend gröfser als in dieser, wie aus einer vergleichenden Analyse von Fr. Simon hervorgeht. Während die Milch einer Frau im Mittel enthielt: Wasser 887,6 — feste Bestandtheile 112,4 — bestand das Colostrum aus Wasser 828,0 — festen Bestandtheilen 172,0. Dieser feste Rückstand enthielt:

	Von gewöhnlicher Milch	Von Colostrum
Fett	25,3	50,0
Käse	34,3	40,0
Milchzucker	48,2	70,0

Das Colostrum hat auf den Säugling eine abführende Wirkung. *Vl.*

Columbin, Columbobitter, ein eigenthümlicher von Wittstock in der Columbowurzel entdeckter, krystallisirbarer Körper.

Zusammensetzung: Kohlenstoff 66,36, Wasserstoff 6,17, Sauerstoff 27,47 (J. L.) Formel?

Die Wurzel wird mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen, vom Auszug $^2/_5$ bis $^3/_4$ abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit einige Tage lang ruhig hingestellt, worauf unreines Columbin in gelbbräunlichen Krystallen sich aussondert. Sie werden mit etwas Wasser abgewaschen, dann in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit etwas thierischer Kohle gekocht und filtrirt; nach dem Verdunsten krystallisirt daraus das reine Columbin. Die von den rohen Krystallen abgegossene Flüssigkeit behält noch einen Antheil Columbin aufgelöst; sie wird mit

Digitized by Google

Zusatz von thierischer Kohle oder von Glaspulver zur Trockne verdunstet, der Rückstand zerrieben und mit Aether ausgezogen. Den Aetherauszug lässt man verdunsten und behandelt den aus Columbin mit Wachs und Fett bestehenden Rückstand mit siedender Essigsäure, diese zieht reines Columbin aus, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt. Man erhält gegen 0,8 Proc. vom Gewichte der Wurzel reines Columbin.

Farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle von muschligem Bruch, die nach G. Rose geschoben 4seitige verticale Prismen sind, an den Enden begrenzt durch ein horizontales Prisma, welches mit den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prismas parallel geht. Sie sind ohne Geruch, von intensiv bitterm Geschmack, nicht flüchtig, in der Wärme schmelzbar wie Wachs, bei stärkerm Erhitzen sich verkohlend. Bei mittlerer Temperatur sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber denselben dennoch einen stark bittern Geschmack mittheilend. Siedender Alkohol von 0,835 spec. Gewicht löst $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ davon auf; in ähnlichem Verhältniss werden sie von Essigsäure von 1,04 aufgelöst. Von Salpetersäure von 1,25 werden sie in der Wärme unter Entwickelung geringer rother Dämpfe aufgelöst und durch Wasser daraus theilweise wieder niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure übt nur schwache Wirkung aus; concentrirte Schwefelsäure löst sie zu einer im Anfange gelben, dann dunkelrothen Flüssigkeit, die durch Zusatz von Wasser rostfarben niedergeschlagen wird. Auch in kaustischen Alkalien löst sich das Columbin, und wird von Säuren wieder niedergeschlagen. Es hat weder saure noch basische Eigenschaften und seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt. (*Poggend. Ann.* XIX. S. 298.) Es scheint auf den thierischen Organismus heftig zu wirken; ein Gran eines mit Aether bereiteten, und durch Wasser von Fett und Wachs befreiten trocknen Extracts der Columbowurzel, einem Kaninchen in eine Wunde gebracht, bewirkte den Tod desselben (Buchner). *Schn.*

Columbit syn. mit Tantalit.

Columbium So hatte Hatchet das neue Metall genannt, welches er im Jahre 1801 in dem Columbit, dem nordamerikanischen Tantalit, im oxydirten Zustande gefunden hatte, und von dem Wollaston später bewies, dass es mit dem von Ekeberg kurz zuvor entdeckten Tantal identisch sey (s. Tantal). *R.*

Columbobitter s. Columbin.

Compressibilität s Elasticität.

Comptonit syn. mit Thomsonit.

Concentriren heifst das Entfernen des Lösungsmittels aus einer Auflösung. Diese wird dadurch concentrirt oder stärker gemacht. Die gewöhnlichsten Lösungsmittel sind Wasser, Alkohol, Aether, worin Säuren, Basen, Salze, organische Stoffe aufgelöst seyn können. Man concentrirt entweder durch Abdampfen (s. d.) oder durch Destillation (s. d.). Letztere wird angewendet, wenn das Lösungsmittel werthvoll ist, so dass sich eine Wiedergewinnung desselben lohnt, oder wenn der gelöste Körper der flüchtigere ist, was bei mit Wasser verdünnten geistigen Flüssigkeiten und bei den destillirten Wassern der Fall ist, die ätherisches Oel enthalten. Manche Auflösungen können concentrirt werden,

Digitized by Google

indem man einen Theil des Lösungsmittels durch chemische Verwandtschaft entzieht, z. B. Wasser mittelst Kochsalz oder Chlorcalcium, oder indem man eine Salzlösung mit einer Schicht von Alkohol übergiefst, in welchem das Salz unlöslich ist Der letztere Weg wird öfter mit Vortheil eingeschlagen, wenn eine zu krystallisirende Salzlösung ohne Zersetzung nicht weiter verdampft werden kann. Ein anderes Concentrationsmittel wässriger Lösungen ist die Kälte, welche das Wasser in der Form von Eis entfernt und deren Anwendung besonders vortheilhaft bei Wein und Essig ist. *S.*

Concretionen, thierische. Unter dieser Bezeichnung begreift man alle einer bestimmten organischen Structur entbehrende Ablagerungen, welche sich im thierischen und menschlichen Körper bilden. Fast immer sind sie krankhafter Natur, nur wenige, wie der Hirnsand, die Krystalle im Gehörorgan der meisten Thiere, die Krystalle an der Wirbelsäule der Frösche, scheinen auch gesunden Thieren wesentlich zu seyn.

Alle thierischen Concretionen lassen sich am zweckmäfsigsten in solche eintheilen, welche

1) sich in den thierischen Absonderungsflüssigkeiten bilden, und

2) in solche, die in Folge krankhafter Vorgänge im Innern von Organen entstehen.

Die ersteren sind die häufigsten und in chemischer Hinsicht am interessantesten; hierher gehören die Harn-, Gallen-, Speichel-, Darmsteine u. a. Diese bilden sich immer auf rein chemischem Wege durch Anhäufung der aus den verschiedenen Flüssigkeiten, in denen sie vorkommen, niederfallenden Sedimente. Die Bildung solcher Concretionen kann durch verschiedene Bedingungen veranlasst seyn; wir kennen bis jetzt folgende:

1) Die meisten Flüssigkeiten des Körpers, namentlich die zur Ausleerung bestimmten, enthalten Stoffe in Auflösung, die nur sehr locker gebunden sind und aufser dem Körper sehr bald, aber auch in demselben nach einiger Zeit von selbst als Niederschläge aus der Flüssigkeit herausfallen. Ist nun eine Flüssigkeit in Folge krankhafter Einflüsse reicher als gewöhnlich an solchen Stoffen, oder wird sie bei ganz normaler Zusammensetzung länger als gewöhnlich im Körper zurückgehalten, so scheiden sich diese Stoffe ganz oder zum Theil in festem Zustande aus und bilden bei mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges Concretionen. So entstehen z. B. die aus Harnsäure bestehenden Blasensteine, die der Hauptmasse nach aus Cholesterin bestehenden Gallensteine.

2) Die Menge gewisser Bestandtheile einer thierischen Flüssigkeit ist nicht gröfser als gewöhnlich, aber die letztere erleidet eine solche chemische Veränderung, dass die Bedingungen, wodurch gewisse Stoffe in ihr aufgelöst erhalten werden, wegfallen und diese sich nach chemischen Gesetzen ausscheiden, niederschlagen müssen. Dies geschieht z. B. bei der Bildung der Harnsteine aus phosphorsaurem Kalk, der im normalen Urin durch freie Säure aufgelöst ist. Wird der Urin aus irgend einem Grunde, wie durch den Genuss pflanzensaurer Alkalien, durch beigemischten Eiter u. s. f. alkalisch, so kann sich der phosphorsaure Kalk nicht länger aufgelöst erhalten und wird niedergeschlagen. Ebenso findet sich in allen thierischen Flüssigkeiten phosphorsaure Magnesia. Diese ist für sich

Digitized by Google

in der wässrigen Flüssigkeit auflöslich, sobald aber durch irgend eine Veranlassung freies Ammoniak hinzukommt, ist sie nicht mehr löslich und es entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

3) Es treten in den mehrerwähnten Flüssigkeiten ungewöhnliche Bestandtheile auf, die sich sogleich nach ihrer Absonderung aus ihnen niederschlagen, da sie für sich in ihnen vollkommen unlöslich sind, und sich zusammenhäufend, Concretionen bilden. So entstehen Harnsteine aus oxalsaurem Kalk, aus Blasenoxyd, aus harniger Säure.

Zu diesen rein chemischen Ursachen müssen gewöhnlich noch mechanische hinzukommen, wenn Concretionen entstehen sollen. Denn sehr häufig enthalten die Excretionsflüssigkeiten sogleich nach der Entleerung Niederschläge, z. B. der frischgelassene Urin kleine Quantitäten von harnsaurem Ammoniak, Harnsäure, oxalsaurem oder phosphorsaurem Kalk, welche durch einen der eben angeführten Gründe veranlasst sind, ohne dass sich gerade Concretionen bilden. Der ausfliefsende Urin reifst diese in ihm suspendirten oder auch schon zu Boden gefallenen Theilchen mit sich fort und sie werden so mit ausgeleert. Sind aber die natürlichen Behälter dieser Flüssigkeiten, z. B. die Urinblase, sehr mit Schleim erfüllt, so bleiben diese Niederschläge in demselben hängen, werden nun nicht mehr ausgeleert und bilden, sich anhäufend und durch Schleim verbunden, Concretionen. Daher veranlassen fremde, in solche Höhlen eingedrungene Körper doppelt leicht die Erzeugung von Concretionen; sie bewirken durch ihren Reiz eine vermehrte Schleimabsonderung und machen das Secret (durch Absonderung von Eiter oder Blutserum) alkalisch. Aus diesen Gründen bilden sich um fremde Körper in der Blase oder im Darmkanal fast immer Concretionen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Die thierischen Concretionen der ersten Art sind folgende:

1. Harnsteine. Man versteht darunter alle Concretionen, welche sich aus dem Urin niederschlagen, sie mögen sich nun in den Nieren, den Harnleitern oder der Harnblase vorfinden. Sind diese Harnsteine in gröfserer Menge vorhanden und so klein, dass sie mit dem Urin ausgeleert werden, so nennt man sie Harngries. Von der Entstehung der Harnsteine im Allgemeinen gilt alles oben Gesagte.

Die menschlichen Harnsteine haben eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung je nach der Ursache, welche ihre Entstehung veranlasst. Bald enthalten sie nur einen Bestandtheil, bald sind sie ein Gemenge von mehren Stoffen. Man hat sie darnach in mehre Arten gebracht; diese sind bei den menschlichen Harnsteinen folgende:

1) Steine aus Harnsäure, von allen Arten die häufigsten, sind gewöhnlich rothbräunlich oder gelblich von Farbe, seltner weifslich; ihre Oberfläche ist bald glatt, bald mit kleinen abgerundeten Höckern besetzt, ihre Gröfse sehr verschieden. Auf ihrem Bruche sind sie bald krystallinisch blättrig, bald erdig; gewöhnlich sind sie deutlich geschichtet, aus concentrischen Lagen zusammengesetzt. Sie sind ziemlich hart, so dass sie sich eben noch mit dem Messer schaben lassen. Sehr selten, ja fast nie, bestehen sie aus reiner Harnsäure, fast immer ist dieser Farbestoff des Urins beigemengt, daher die gelbe oder braunrothe Farbe; aufserdem enthalten sie immer vertrockneten Schleim, der das Bindemittel der Harnsäure bildet und gewöhnlich noch geringe Mengen von harnsauren Alkalien und harnsaurem Kalk, bisweilen auch oxalsauren

Digitized by Google

Kalk, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Diese Steine haben alle chemischen Eigenschaften der Harnsäure: sie sind unlöslich in Wasser (nur die beigemengten harnsauren Alkalien werden durch anhaltendes Kochen mit Wasser aus ihnen ausgezogen), in Kalilauge sind sie löslich und durch Sättigung mit Salzsäure wird die Harnsäure aus dieser Auflösung gefällt. In kohlensaurem Kali lösen sie sich ohne Entwickelung von Ammoniak (wenn sie frei sind von harnsaurem Ammoniak und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia). Am leichtesten erkennt man sie an ihrem Verhalten zur Salpetersäure. In dieser lösen sie sich leicht unter Aufbrausen; lässt man die Auflösung bei gelinder Wärme eintrocknen und setzt dann Ammoniak hinzu, so erhält man die bekannte für Harnsäure charakteristische Purpurfarbe. Vor dem Löthrohr verbrennen diese Steine unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches, gewöhnlich mit Hinterlassung eines Rückstandes von fixen Alkalien und Kalk. Die Steine aus Harnsäure entstehen immer auf die oben unter 1) angegebene Weise durch ein Uebermafs von Harnsäure im Urin, welche sich schon in den Nieren oder der Blase abscheidet und durch Schleim zu einer Concretion verbunden wird.

2) Steine aus harnsaurem Ammoniak, in reinem Zustande sehr selten, fast nur bei Kindern vorkommend, sind weifsgrau, gelb, orange oder bräunlich gefärbt, haben gewöhnlich eine glatte, seltener eine warzige Oberfläche, bestehen aus concentrischen, leicht trennbaren Schichten und zeigen einen erdigen Bruch. Sie bestehen selten aus reinem harnsauren Ammoniak, gewöhnlich enthalten sie noch reine Harnsäure und zwischen ihren einzelnen Schichten auch phosphorsaure Salze. Bei der Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zeigen diese Steine die charakteristische Reaction der Harnsäure; man unterscheidet sie aber von dieser durch folgende Kennzeichen; a) das harnsaure Ammoniak ist in kochendem Wasser löslich, die Harnsäure nicht oder nur in sehr geringer Menge. b) Das harnsaure Ammoniak entwickelt mit kohlensaurem Kali Ammoniak. Diese Reaction ist aber insofern trügerisch, als die Ammoniakentwickelung auch von eingemengter phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia herrühren kann. Vor dem Löthrohr verbrennen diese Steine unter starkem Knistern, mit Hinterlassung der feuerbeständigen Beimengungen. Die Entstehung der Steine aus harnsaurem Ammoniak erfolgt ganz aus denselben Gründen und nach denselben Gesetzen, wie die Bildung der Steine aus Harnsäure.

3) Steine aus oxalsaurem Kalk kommen ziemlich häufig vor. Sie sind entweder ziemlich grofs, höckerig, warzig, von rauher Oberfläche und dann gewöhnlich dunkel, bräunlich gefärbt, — man nennt sie von ihrer Form Maulbeersteine, — oder sie sind kleiner, glatt und blass gefärbt — Hanfsamensteine. Immer sind sie hart, von unvollkommen blättrigem Gefüge. Selten bestehen diese Steine aus reinem oxalsauren Kalk, häufig enthalten sie aufserdem noch geringe Mengen Harnsäure, phosphorsauren Kalk und fast immer thierische Materie. Man erkennt sie neben ihren physikalischen Eigenschaften am besten an ihrem Verhalten vor dem Löthrohr; sie werden durch anhaltendes Glühen weifs und zum Theil in kaustischen Kalk verwandelt, löschen sich als solcher mit Wasser und zeigen eine alkalische Reaction; dies Zeichen ist aber deshalb nicht ganz sicher, weil auch kohlensaurer Kalk als Bestandtheil mancher Harnsteine vorkommt, die dann auf die erwähnte Weise behandelt, dasselbe Verhalten zeigen. In Wasser und

Digitized by Google

kaustischem Kali sind die Steine aus oxalsaurem Kalk unlöslich, in Salzsäure lösen sie sich beim Kochen auf, beim Erkalten fällt aber der oxalsaure Kalk als krystallinisches Pulver nieder. Von kohlensaurem Kali werden sie zersetzt in unlöslichen kohlensauren Kalk und auflösliches oxalsaures Kali. Von der Entstehung dieser Steine weifs man nur soviel, dass sie sich bisweilen nach dem Genuss von oxalsäurehaltigen Speisen bilden. Nach dem Genuss von Sauerampfer z. B. enthält der Urin immer mikroskopische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Wahrscheinlich kann sich aber Oxalsäure in Folge von Krankheit auch im Körper bilden.

4) Steine aus phosphorsaurem Kalk. Steine aus neutralem phosphorsauren Kalk sind sehr selten, nur Wollaston hat welche beschrieben. Sie haben eine hellbraune, glatte Oberfläche, erscheinen im Innern elfenbein- oder kreideähnlich und bestehen aus regelmäfsigen, leicht von einander zu trennenden concentrischen Schichten. Jede Schichte hat einen streifigen, faserigen Querbruch. Diese Steine enthalten immer thierische Materie (Schleim), schwärzen sich daher vor dem Löthrohr, brennen sich aber zuletzt weifs und schmelzen. In Salpetersäure und Salzsäure sind sie sehr leicht löslich.

Steine aus reiner basisch phosphorsaurer Kalkerde finden sich sehr selten, dagegen kommt dieses Salz sehr häufig mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia verbunden als Bestandtheil von Harnsteinen vor; von diesen wird später die Rede seyn.

5) Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia sind nicht selten; sie haben eine weifse Farbe, sind nicht geschichtet, sondern erdig, kreideartig, ihre Oberfläche gewöhnlich rauh, bisweilen mit kleinen Krystallen besetzt. Auch im Innern zeigen sie bisweilen eine krystallinische Structur und sind dann härter, halbdurchscheinend. Diese Steine bestehen sehr selten aus reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, fast immer ist diese mit phosphorsaurem Kalk und anderen Salzen vermischt. Diese Art der Steine löst sich sehr leicht in Säuren, selbst in Essigsäure, durch Ammoniak wird aus dieser Auflösung die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wieder gefällt. Mit kaustischem Kali behandelt entwickeln sie Ammoniak. Vor dem Löthrohr schwärzen sie sich von der beigemengten thierischen Materie unter Ammoniakentwickelung und schmelzen allmälig, doch schwierig. Wird der geglühte Rückstand mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und mit dem Löthrohr behandelt, so nimmt er eine blassrothe Farbe an, die bekannte Reaction der Magnesia. Die Entstehung dieser Steine ist sehr leicht zu erklären. Sobald sich im Harne aus irgend einem Grunde freies Ammoniak entwickelt, wird durch dasselbe die aufgelöste phosphorsaure Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen und bildet unter günstigen Bedingungen allmälig Concretionen.

6) Steine aus einem Gemenge von (basisch) phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehend sind sehr häufig, namentlich bestehen alle Steine, welche sich um einen fremdartigen Kern bilden, daraus. Sie erreichen eine bedeutende Gröfse, sind weifs, bald nicht geschichtet, dann sehr weich, erdig, kreideähnlich oder ganz porös, bald geschichtet, dann nicht pulverig, sondern ziemlich fest und schalig. Bisweilen finden sich in ihrem Innern Höhlungen, in denen man Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak- Magnesia antrifft. Das Verhältniss der beiden Gemengtheile ist ein sehr verschiedenes, bald herrscht die Ammoniak-Magnesia vor, dann

sind diese Steine vor dem Löthrohr leicht schmelzbar, bald sind die Kalksalze überwiegend, sie sind dann sehr schwer oder gar nicht schmelzbar. Von dieser Eigenschaft, in der Regel vor dem Löthrohre leicht zu schmelzen, hat man diese Steine auch schmelzbare Harnsteine genannt. Die Steine dieser Art entwickeln beim Glühen sowohl als bei der Behandlung mit Kalilauge Ammoniak. Sie lösen sich in Säuren vollständig; sehr verdünnte Essigsäure zieht nur die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus und lässt den gröfsten Theil des Kalksalzes ungelöst zurück. Wird die Auflösung dieser Steine in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nahe neutralisirt und dann mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, so wird der gröfste Theil des Kalksalzes niedergeschlagen; wird nun kaustisches Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt, so fällt auch die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. Aufser den erwähnten phosphorsauren Salzen enthalten diese Steine sehr häufig noch andere Materien: Harnsäure und harnsaure Salze, kohlensauren und oxalsauren Kalk u. dgl. Die Entstehung dieser Steine beruht ganz auf denselben Gründen, wie die der vorhergehenden Art, auf einem Freiwerden von Ammoniak, wodurch die phosphorsauren Salze niedergeschlagen werden und unter günstigen Umständen Concretionen bilden.

7) Steine aus Cystin (Blasenoxyd, Wollaston's *Cystic Oxide*) sind sehr selten, bilden ziemlich feste krystallinische Massen von gelblicher oder grünlicher Farbe und glatter Oberfläche. Sie lassen sich ziemlich leicht zerreiben, ihre dünnen Bruchstücke sind an den Kanten durchscheinend, die Bruchfläche erscheint krystallinisch und zeigt Fettglanz. Diese Steine bestehen gewöhnlich aus reinem Cystin, nur bisweilen sind sie an ihrer Oberfläche mit phosphorsauren Salzen überzogen. Man erkennt sie an folgenden Eigenschaften: Vor dem Löthrohr verbrennen sie ohne zu schmelzen mit lebhafter blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines scharfen, sehr charakteristischen Geruches. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt liefern sie Schwefelsäure (das Cystin enthält über 25 Proc. Schwefel). In Wasser sind sie sehr wenig, in Alkohol gar nicht löslich. Sie lösen sich in allen starken Säuren, in Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Oxalsäure; von Essigsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure werden sie nicht gelöst. Sie sind auflöslich in kaustischem und kohlensaurem Kali und Natron, in kaustischem Ammoniak. Aus der Auflösung in Alkalien wird das Cystin durch Säuren, aus der in letzteren durch Alkalien unverändert gefällt. Lässt man die Auflösungen in Ammoniak oder Salpetersäure langsam verdunsten, so erhält man Gruppen nadelförmiger Krystalle von Cystin (s. ferner Cystin). Die Bildung dieser eigenthümlichen Substanz im menschlichen und thierischen Körper, so wie die Entstehung der daraus zusammengesetzten Steine ist bis jetzt noch nicht erklärt.

8) Steine aus Xanthin (harnige Säure, Xanthic Oxyd) sind gleichfalls sehr selten. Ihre Oberfläche ist bald glatt und glänzend, bald erdig und von weifslicher Farbe. Sie sind ziemlich hart, zeigen auf dem Bruche eine bräunliche Fleischfarbe und bestehen aus concentrisch schaligen Lagen ohne krystallinisches Gefüge. Beim Reiben oder Schaben bekommen sie Wachsglanz. Diese Steine bestehen gewöhnlich aus reiner harniger Säure ohne fremdartige Beimengungen; sie verbrennen vor dem Löthrohr und sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen ohne Gasentwickelung;

Digitized by Google

diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine citronengelbe Masse, die sich nicht in Wasser, wohl aber in kaustischem Kali mit tiefrothgelber Farbe auflöst und mit Ammoniak behandelt keine purpurrothe Farbe annimmt, wodurch sie sich von der Harnsäure unterscheidet. In Schwefelsäure sind diese Steine gleichfalls auflöslich, aber unlöslich in Salzsäure und Oxalsäure, ein Verhalten, das sie vom Cystin unterscheidet. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf (s. ferner Xanthin). Die Bildung dieser Substanz, die sich nur durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der Harnsäure unterscheidet, ist eben so wie die Entstehung der daraus gebildeten Steine noch räthselhaft.

9) Steine aus einer faserstoffähnlichen Materie (Proteinverbindung?) sind sehr selten, erst wenige Male beobachtet worden. Sie haben eine unebene, doch glatte, wenigstens nicht rauhe Oberfläche, eine weifsliche oder gelbliche Farbe, sind von amorph faserigem Gefüge, etwas elastisch. Vor dem Löthrohr verbrennen sie schwer unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich, in Essigsäure quellen sie auf, werden durchscheinend und lösen sich allmälig, wenigstens gröfstentheils auf. Diese Lösung wird durch Kaliumeisencyanid gefällt. In Kali sind sie gleichfalls löslich; Säuren bewirken in dieser Lösung einen Niederschlag. Marcet fand einen Stein dieser Art, der sich in Salpetersäure löste, ein Verhalten, wodurch er sich vom gewöhnlichen Faserstoff unterterschied. Steine dieser Art bilden sich wahrscheinlich in Folge von entzündlicher Ausschwitzung oder Bluterguss in die Harnwege.

Die bis jetzt genannten Arten von Harnsteinen sind die einfachsten; aufser ihnen giebt es noch andere, viel zusammengesetztere. Diese bestehen bald aus den bereits beschriebenen chemischen Bestandtheilen, theils innig mit einander gemengt, theils in getrennten concentrischen Schichten, welche aus verschiedenen Stoffen bestehen, übereinanderliegend; — bald treten noch eigenthümliche, von den oben angegebenen verschiedene Stoffe in ihre Zusammensetzung ein. So findet man nicht selten Steine aus abwechselnden Schichten von Harnsäure, den mehrerwähnten phosphorsauren Salzen, ferner von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalk, auch aus abwechselnden Schichten von Harnsäure, oxalsaurem Kalke, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehend.

Die Stoffe, welche aufser den genannten noch in menschlichen Harnsteinen vorkommen, ohne jedoch, wenigstens in der Regel, für gewisse Arten derselben charakteristisch zu seyn, sind folgende:

Kohlensaurer Kalk ist selten, wurde jedoch in einigen Fällen auch als Hauptbestandtheil von Harnsteinen gefunden. Diese Steine sind dann daran kenntlich, dass sie von Salzsäure unter Aufbrausen aufgelöst werden und vor dem Löthrohr geglüht eine alkalische Reaction zeigen. In anderen Fällen ist der kohlensaure Kalk mit einer grofsen Quantität anderer Bestandtheile verbunden, mit Harnsäure, oxalsaurem Kalk, phosphorsauren Salzen, harnsaurem Ammoniak u. dgl.

Kohlensaure Magnesia, nur selten und immer nur in geringer Menge neben anderen Substanzen vorkommend, namentlich in den aus kohlensaurem Kalk bestehenden Harnsteinen.

Kieselerde findet sich selten und immer nur in sehr geringer Menge den anderen Bestandtheilen beigemischt in menschlichen Harnsteinen.

Digitized by Google

An die menschlichen Harnsteine reihen sich die Concretionen, welche man in der männlichen Vorsteherdrüse (*Prostata*) bisweilen findet und die in seltenen Fällen auch durch die Harnröhre ausgeleert werden können. Sie sind immer nur klein, von der Gröfse eines Hirsekorns bis zu der einer Erbse, die kleineren gewöhnlich polyedrisch, facettirt und weinroth von Farbe, die gröfseren krystallinisch, blätterig, aus farblosen und braungelben Partien zusammengesetzt; häufig bestehen sie aus concentrischen Schichten. Ihre chemischen Bestandtheile sind phosphorsaurer Kalk mit etwas kohlensaurem Kalke und thierischer Materie. Eine quantitative Untersuchung von Lassaigne ergab in einem derselben: thierische Materie 15,0 — kohlensauren Kalk 0,5 — phosphorsauren Kalk 84,5. — Jul. Vogel fand in einem von ihm untersuchten eine verhältnissmäfsig gröfsere Menge von kohlensaurem Kalk. Wahrscheinlich entstehen diese Concretionen durch Niederschläge aus der Absonderungsflüssigkeit der Prostata. — Aehnliche Steine, von ähnlicher chemischer Zusammensetzung finden sich bisweilen in den menschlichen Samenbläschen.

Die Harnsteine der Thiere zeigen eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung, wie die menschlichen, doch herrschen bei ihnen der kohlensaure Kalk und die phosphorsauren Salze bei weitem vor.

So fand man die Harnsteine von Hunden zusammengesetzt aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit etwas phosphorsaurem Kalk und Blasenschleim; — aus kohlensaurem Kalk mit etwas phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia — aus harnsaurem Ammoniak mit phosphorsaurem Kalk und oxalsaurem Kalk — aus Blasenoxyd mit phosphorsaurem Kalk (Lassaigne) — aus kleesaurem Kalk (Maulbeersteine, die wie die menschlichen eine rauhe Oberfläche haben und krystallinisch sind).

Die chemisch untersuchten Harnsteine von Katzen bestanden aus phosphorsaurem Kalk, die von Kaninchen aus kohlensaurem Kalk, die der Ratten aus oxalsaurem und aus phosphorsaurem Kalk.

Harnsteine der Pferde fand man zusammengesetzt aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Fett — andere aus einer harzigen Materie mit etwas Schleim, Kieselerde, Manganoxyd, Eisenoxyd und Kalksalzen (Buchholz) — aus verschiedenen, theils in Wasser, theils in Salpetersäure löslichen thierischen Materien, kohlensaurem Kalk mit etwas phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd — aus kohlensaurem Kalk mit Schleim und phosphorsaurem Kalk.

In denen der Ochsen fand man kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, Schleim, phosphorsauren Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen gemengt. Gewöhnlich herrscht bei ihnen der kohlensaure Kalk vor.

Die Harnsteine der Schweine bestehen hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, durch Schleim verbunden.

Auch bei den Fischen finden sich Harnsteine, namentlich sind sie beim Hausen und Stör nicht selten. Ein diesem Thiere angehöriger von Klaproth analysirter Harnstein bestand aus phosphorsaurem Kalk mit etwas schwefelsaurem Kalk, Albumin und Wasser.

Digitized by

An die Harnsteine schliefsen sich die im Bereiche des Darmkanals vorkommenden Concretionen naturgemäfs an. Sie sind:

II. Speichelsteine, Concretionen, die sich in den Speicheldrüsen, hauptsächlich aber in den Ausführungsgängen derselben bilden. Die menschlichen Speichelsteine bestehen immer aus Materien, welche durch die im normalen Zustande alkalische Beschaffenheit des Speichels aus demselben gefällt werden und, wenn sie in gröfserer Menge vorkommen, zu Concretionen Veranlassung geben. Ihre Hauptbestandtheile sind kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk durch thierische Materien verbunden, in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander gemengt, wie folgende Analysen zeigen; Wurzer fand in einem menschlichen Speichelstein: in Wasser löslichen thierischen Stoff mit Chlornatrium und Chlorkalium 9 — schleimähnlichen Stoff 18 — kohlensauren Kalk 13 — phosphorsauren Kalk 60. — Ein von Le Canu analysirter Speichelstein bestand aus kohlensaurem Kalk 20 — phosphorsaurem Kalk 75 — thierischer Materie 5. — Andere Analysen lieferten ähnliche Resultate; sie ergaben auch geringe Antheile Magnesia. Die menschlichen Speichelsteine haben eine weifsliche Farbe, sind bald deutlich geschichtet, aus concentrischen Lagen zusammengesetzt, bald ohne deutliche Schichtung, immer kreideähnlich, abfärbend, leicht zerreiblich. Bisweilen enthalten sie im Innern einen harten, dichten Kern von mehr graulicher Farbe. Sie sind ziemlich selten.

Häufiger sind die Speichelsteine der Thiere, welche im Allgemeinen ganz dieselbe Zusammensetzung zeigen wie die menschlichen. Ein Speichelstein eines Pferdes, taubeneigrofs, ziemlich hart, so dass er sich kaum schaben lässt, von weifser Farbe, aus concentrisch schaligen Schichten bestehend, enthielt: kohlensauren Kalk mit etwas phosphorsaurem und sehr wenig schwefelsaurem Kalk nebst einer Spur von thierischer Materie (Jul. Vogel). Analysen anderer Speichelsteine desselben Thieres (Henry, Lassaigne) hatten dasselbe Resultat gegeben; gewöhnlich ist der kohlensaure Kalk vorherrschend, nur selten der phosphorsaure. — Speichelsteine des Esels zeigen ähnliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften. Auch bei ihnen ist der Hauptbestandtheil kohlensaurer Kalk. Dasselbe gilt von den Speichelsteinen des Ochsen, der Kuh, der Elephanten.

Bei chemischen Untersuchungen erkennt man die Speichelsteine daran, dass sie sich in Salzsäure unter lebhaftem Aufbrausen lösen. In dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung mit Ammoniak ein geringer Niederschlag, ein sehr bedeutender aber durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak. Durch Glühen vor dem Löthrohr werden sie wenig verändert.

Mit den Speichelsteinen hat der sogenannte Weinstein der Zähne in Bezug auf physikalische und chemische Eigenschaften, so wie auf seine Entstehungsweise viele Aehnlichkeit. Dieser legt sich allmälig als eine feste Kruste an die Zähne an, namentlich in den Zwischenräumen derselben und den Vertiefungen des Zahnfleisches. Losgebrochen bildet er kleine, ziemlich harte Stückchen von weifslich graugelber Farbe, die sich vor dem Löthrohre unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches schwärzen, bei fortgesetztem Glühen wieder weifs werden ohne zu schmelzen und nach dem Glühen schwach alkalisch reagiren. Die frischen Stückchen lösen sich in Salpetersäure unter Aufbrausen.

Digitized by Google

Die chemischen Bestandtheile des Weinsteins von menschlichen Zähnen sind: phosphorsaure Erdsalze und kohlensaurer Kalk nebst thierischer Materie (bisweilen auch eine geringe Menge schwefelsaurer Kalk Jul. Vogel). Die thierische Materie ist theils in Salzsäure unlöslich (Schleim), theils durch diese ausziehbar (Speichelstoff). Der phosphorsaure Kalk ist immer der Quantität nach vorherrschend, wie folgende Analysen zeigen; Berzelius fand: Schleim 12 — Speichelstoff 1 — in Salzsäure lösliche thierische Materie 8 — phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia 79. — Eine Analyse von Laugier und Vauquelin ergab: in Salzsäure unlösliche thierische Materie 13 — in Salzsäure lösliche thierische Materie 2 — phosphorsauren Kalk 66 — kohlensauren Kalk 9 — Wasser 7. —

Der Weinstein von den Zähnen des Pferdes enthält dieselben Bestandtheile; nur ist bei ihm der kohlensaure Kalk vorherrschend.

Die Bildung der Speichelsteine und die des Weinsteins der Zähne erfolgt ohne Zweifel nach denselben Gesetzen dadurch, dass die im Speichel aufgelösten phosphorsauren Erdsalze durch die Alkalien desselben niedergeschlagen und das in demselben enthaltene Chlorcalcium durch kohlensaure Alkalien zersetzt wird. Der präcipitirte kohlensaure Kalk und die niedergefallenen phosphorsauren Erdsalze werden dann durch Schleim zu gröfseren Concretionen verbunden.

III. Gallensteine sind sehr häufig vorkommende Concretionen, welche in Folge von Niederschlägen aus der Galle entstehen und gewöhnlich in der Gallenblase, seltener in der Leber oder den Gallengängen gefunden werden. Bisweilen gehen sie in den Darmkanal über und werden mit dem Stuhle entleert. Die Gallensteine kommen beim Menschen sowohl als bei Thieren vor.

Menschliche Gallensteine findet man in der Gallenblase aufserordentlich *häufig* und ihre Entstehungsweise ist ziemlich klar. Die Galle enthält mehre Materien, welche nur sehr locker in ihr gebunden sind und wenn sie in gröfserer Menge vorkommen oder wenn die Galle lange steht, leicht sich aus ihr ausscheiden und niederfallen. Diese Stoffe sind hauptsächlich Cholesterin und Gallenfarbestoff. Untersucht man die in der Gallenblase enthaltene Galle mikroskopisch, so findet man fast immer, namentlich bei alten Leuten, in derselben mikroskopische Krystalle von Cholesterin und lebhaft orange gefärbte Körnchen von Gallenfarbestoff neben Epithelialtheilen und Schleim der Gallenblase. Sind diese Materien in grofser Menge vorhanden, so bilden sie Concretionen. Die menschlichen Gallensteine haben bei derselben oder einer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung doch sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Man kann sie nach diesen in verschiedene Classen bringen:

1) Weiche Gallenconcretionen; sie bilden eine weiche, wachsähnliche, vollkommen plastische Masse von unbestimmter Form, lassen sich im frischen Zustande kneten wie ein steifer Teig, werden aber an der Luft bald hart. Sie haben im Allgemeinen eine rothbraune Farbe und zeigen stellenweise hellere, weifsliche Punkte (krystallinische Massen von Cholesterin).

2) Feste Gallenconcretionen, eigentliche Gallensteine. Sie sind mehr oder weniger fest, lassen sich aber alle leicht mit dem Messer schaben und bekommen dann meist Wachsglanz, haben eine verschiedene Form; bald sind sie rund oder eiförmig, bald, wenn mehre zugleich in der

Digitized by Google

Blase vorkommen, durch gegenseitiges Abreiben polyedrisch, vieleckig. Man unterscheidet:

a) krystallinische, fast ganz aus reinem Gallenfett bestehend. Sie haben einen krystallinischen, faserigen Bruch, sind nur schwach gefärbt oder farblos, durchscheinend, auf der Schnittfläche glänzend, an der Oberfläche gewöhnlich mit ausgebildeten Krystallen von Gallenfett bedeckt.

b) dunkelgefärbte Gallensteine, von intensiv rothbrauner Farbe und erdigem Bruch, bekommen durch Schaben keinen Wachsglanz, bestehen vorzugsweise aus Gallenfarbestoff. Sind ziemlich selten.

c) nicht krystallinische gelblichweifse Gallensteine von seifenartigem Ansehen und concentrisch schaligem Gefüge, bekommen durch Schaben Wachsglanz. Sind sehr häufig, ja die häufigsten.

d) Gallensteine, welche aus abwechselnden weifsen Schichten mit vorherrschendem Gallenfett und dunkelgelben mit vorherrschendem Gallenfarbestoff bestehen, sind sehr häufig.

Bisweilen, ja gewöhnlich haben auch die weifsen und farblosen Gallensteine einen braunen Kern von Blasenschleim und Gallenfarbestoff.

Die wesentlichen chemischen Bestandtheile der Gallensteine sind Gallenfett, Gallenfarbestoff und Margarin oder margarinsaure Salze. Zu diesen kommt gewöhnlich noch etwas Schleim, bisweilen auch noch einige andere Stoffe der Galle und einige Salze, namentlich kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk hinzu. Die quantitativen Verhältnisse dieser Stoffe sind sehr wechselnd, bald herrscht das Gallenfett vor, wie in den weifsen und krystallinischen Gallensteinen, bald der Gallenfarbestoff, in den sehr dunkeln und braunen. Folgende quantitative Analysen geben hiervon den Beweis: ein von Chevallier analysirter Gallenstein bestand aus Gallenfett 96 — Farbestoff 3; — ein von John untersuchter aus Gallenfett 93 — in Wasser und Weingeist löslicher thierischer Materie 1 — braunem Farbestoff mit Schleim 6, — während die folgende Analyse von Joyeux das andere Extrem bezeichnet. Dieser fand Gallenfett 4 — Grünes Harz 5 — Gallensüfs 6 — verdickte Galle 8 — gelbe Materie 70 — phosphorsauren Kalk und Magnesia 3. — Eisenoxyd und Verlust 4. — In den menschlichen Gallensteinen betragen die Kalksalze sehr wenig, in der Regel kaum ein Procent; eine Ausnahme hievon macht ein von Marcet untersuchter Gallenstein, der fast ganz aus kohlensaurem Kalk bestand.

Das chemische Verhalten der menschlichen Gallensteine ist folgendes: Vor dem Löthrohre schmelzen sie und verbrennen mit rufsender Flamme mit Hinterlassung eines mehr oder weniger beträchtlichen weifsen Rückstandes. In kochendem Alkohol sind sie ganz oder zum Theil löslich (je nachdem sie mehr oder weniger Gallenfett, Margarin und Margarinsäure enthalten). Die Lösung setzt beim Verdunsten farblose krystallinische Massen ab, welche mikroskopisch untersucht aus rhombischen Tafeln von Gallenfett und nadelförmigen Krystallen von Margarin und Margarinsäure bestehen. Durch Kalilauge wird der Gallenfarbestoff nebst Schleim ausgezogen, die Auflösung wird braungrün, der Rückstand erscheint weifs.

Die Gallensteine der Thiere, welche gleichfalls sehr häufig vorkommen, zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung eine viel gröfsere Verschiedenheit als die menschlichen. Die der Ochsen bestehen in der Regel gröfstentheils aus Gallenfarbestoff, doch herrscht in einzelnen

Digitized by Google

das Fett vor. Ein Ochsengallenstein von weifsgelber Farbe war gröfstentheils in heifsem Alkohol löslich; er bestand hauptsächlich aus Margarin und Margarinsäure, durch etwas Gallenfarbestoff gefärbt (Jul. Vogel). Der chemisch untersuchte Gallenstein eines Hundes bestand aus kohlensaurem Kalk, wenig phosphorsaurem Kalk, Gallenfarbestoff und einer Spur von Fett. Lassaigne analysirte Gallensteine vom Schwein: sie waren pomeranzengelb, runzlich, sehr leicht zerdrückbar, verloren durch Trocknen über die Hälfte ihres Gewichts und bestanden aus Gallenfett 6 — farblosem Harze 45 — Galle 4 — thierischer Materie mit Gallenfarbestoff, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd 45.

Hieran schliefst sich eine in neuester Zeit sowohl von Göbel als von Wöhler beobachtete Art von Gallen- oder Darm-Steinen von unbekannter Herkunft (jedenfalls von einem Thiere, wahrscheinlich eine Art von Bezoar), die fast ganz aus einer neuen, harzartigen Säure, der Lithofellinsäure bestand. Diese Concretionen, die fast die Gröfse eines Hühnereies hatten, enthielten einen Kern aus geronnenem, locker angehäuftem, durch die Gallenfarbestoffe gefärbtem Eiweifs. Um diesen Kern herum lagerten sich bis zur äufsersten Peripherie eine Menge sehr dünner schaliger Massen, die eigentliche Concrementmasse, welche bald mehr bald weniger durch die Gallenfarbestoffe grünlich, bräunlich und gelb gefärbt erschien. Diese Steine besafsen Wachsglanz, hatten (bei 20° C.) ein specif. Gew. von 1043, waren unlöslich in Wasser, Salzsäure und Essigsäure, löslich in kochendem Alkohol mit Hinterlassung einer geringen Menge von durch Gallenfarbestoff grünlich braun gefärbtem Eiweifs. Aus dieser Lösung krystallisirte die Lithofellinsäure in harten, zerreiblichen Krystallen. Vor dem Löthrohr schmolzen diese Steine zu einer dünnen, gelblichen Flüssigkeit, die bei stärkerm Erhitzen unter Verbreitung eines schwachen aromatischen Geruchs und mit leuchtender Flamme vollständig verbrannte. In heifser Salpetersäure löste sich die Masse des Steins unter Aufschäumen und Zersetzung; beim Verdampfen blieb als Rückstand eine in Wasser unlösliche citronengelbe Masse. Mit heifser Kali- und Natronlauge verseifen sie sich; die Seife löst sich in Aether, Alkohol und Wasser und wird durch Säuren zersetzt. (S. Lithofellinsäure.)

IV. Magen- und Darmsteine. Beim Menschen sind Magensteine sehr selten und auch Darmsteine wenigstens nicht häufig. Ihre chemische Zusammensetzung ist sehr verschieden und eben deshalb lassen sich für ihre Entstehungsweise nicht gut allgemeine Gesetze aufstellen. Bald sind es Producte krankhafter Ausscheidungen, wie die Darmconcretionen aus Faserstoff, bald unverdauliche Reste genossener Speisen (Fett, Pflanzenreste), bald Incrustationen fremder, zufällig in den Darmkanal gekommener Körper mit Speiseresten oder aus den Darmflüssigkeiten niedergeschlagenen Salzen (phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), bald auch Gallensteine, welche aus der Gallenblase in den Darmkanal gelangt sind. Man kann darnach folgende Arten unterscheiden.

1) Darmconcretionen, welche aus Faserstoff bestehen, bilden sich in Folge entzündlicher Ausschwitzungen in den Darmkanal. Sie sind nicht selten. Dublanc hat eine solche Concretion untersucht, welche von einem Kinde nach Darmentzündung ausgeleert wurde: es waren 0,5 Grammes schwere, unregelmäfsig geformte Stücke, glatt, von gelber Farbe, durchscheinend, hart, spröde, geruch- und geschmacklos.

Sie bestanden aus Faserstoff mit einer Spur von Fett und von phosphorsaurem Kalk. Andere Concretionen der Art hat Davy analysirt; er fand in einer: Faserstoff 78 — färbende gelbliche Materie (Gallenfarbestoff?) 5 — Salze 21. — In einer andern fand derselbe: Faserstoff 75 — Harz 17 — braune Faekalmaterie 1 — Salze 7. — Bisweilen findet man auch fremde Körper, z. B. Kirschkerne, in Folge einer entzündlichen Ausschwitzung mit derartigen Faserstoffablagerungen umgeben. Diese Concretionen sind in Wasser und Weingeist unlöslich, lösen sich aber in kochender Salzsäure und zum Theil auch in Kalilauge. Vor dem Löthrohr verbrennen sie unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches mit Hinterlassung einer geringen Menge Asche.

2) Fettige Darmconcretionen, bestehen gröfstentheils aus Fett, mit etwas Faserstoff und Salzen. Man weifs nicht, ob sie sich aus Speiseresten bilden oder aus Absonderungsproducten des Darmkanals entstehen. Lassaigne untersuchte Concremente, welche ein phthisisches Mädchen mit dem Stuhlgange entleerte. Sie waren in grofser Anzahl vorhanden, hatten die Gröfse einer Erbse bis zu der einer Flintenkugel, waren etwas plattgedrückt und glatt, aufsen wachsgelb, innen weifs und körnig, leicht zerreiblich. Ihre chemischen Bestandtheile waren: saure fettige Stoffe (Stearin (?) Elain mit einer Säure) 74 — eine dem Faserstoff ähnliche Materie 21 — phosphorsaurer Kalk 4 — salzsaures Natron 1. — Robiquet fand in einer ähnlichen Concretion: fette, wallrathähnliche Masse 60 — phosphorsauren Kalk 30 — thierische Substanz 8. — Auch Caventou hat fettige Darmconcretionen untersucht, die mit häutigen Zellen umgeben waren. Die gallenfetthaltigen Darmconcretionen, welche bisweilen beobachtet wurden, waren wahrscheinlich Gallensteine. Concretionen dieser Art sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber zum Theil in kochendem Alkohol. Sie schmelzen beim Erhitzen und brennen mit heller, rufsender Flamme.

3) Darmconcretionen aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, bisweilen mit Speiseresten, namentlich Pflanzenzellen gemischt, enthalten häufig einen fremden Körper als Kern. Sie entstehen immer durch Niederschläge aus den Darmflüssigkeiten. Hierher gehören auch die Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und phosphorsaurem Kalk, die sich fast immer in den menschlichen Excrementen, wenn sie flüssig sind, vorfinden, und auf die Schönlein zuerst aufmerksam gemacht hat. Eine von Thomson untersuchte hierhergehörige Darmconcretion bestand aus: phosphorsaurem Kalk 46 — phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia 5 — thierischem Stoff 25 — Pflanzenfaser 20 — Harz 4. — Davy fand in einem solchen Darmsteine: phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, phosphorsauren Kalk, Spuren von Kieselerde, von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk und von Eisen 56 — klebrige, schmelzbare Materie 2 — Faserstoff (?) 42. — Children untersuchte Steine aus dem Dickdarm eines Mannes, welcher Pflaumen mit den Kernen genossen hatte; sie waren 500 — 1000 Gran schwer. Die Pflaumenkerne waren mit einer hellbraunen, glatten, dichten und festen Masse umgeben, die aus abwechselnden concentrischen Schichten von phosphorsauren Salzen und holzfaserartigen Materie bestand. Die Hülle der Kerne enthielt: in Wasser, nicht in Weingeist lösliche thierische Materie, ferner durch Natron ausgezogene thierische Materie mit Spuren von schwefelsaurem und salzsaurem Kalk 25 — Harz 4 — phosphorsauren Kalk 46 — phosphor-

Digitized by Google

saure Ammoniak-Magnesia 5 — Holzfaser 20. — Die Concretionen dieser Art sind nur zum Theil in Säuren auflöslich; sie schwärzen sich beim Glühen mit Hinterlassung eines Rückstandes von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. In Kalilauge löst sich von ihnen nur wenig, in Weingeist nichts.

4) Concretionen, aus unverdauten Speiseresten, Pflanzenzellen u. dergl. gebildet, oft holziger Natur. Laugier untersuchte eine Concretion dieser Art aus dem Mastdarm eines Menschen; sie enthielt als Kern ein Knochenstück; dieses war mit zusammengefilzten vegetabilischen Fasern umgeben, aus welchen Wasser 14 Proc. nach Koth riechende thierische Materie mit etwas Salmiak und Chlorcalcium auszog. — Ein Mädchen brach zu wiederholten Malen haselnussgroſse Concremente aus, welche die Gestalt und warzige Oberfläche der überzukkerten Mandeln hatten und aus kleinen, krystallinisch körnigen Theilen bald sehr dicht, bald etwas locker zusammengefügt waren. Sie erschienen bräunlich weifs, liefsen sich wie Holz schneiden, hatten eine trichterförmige Vertiefung an einem Ende, welche mit einer in der Länge hindurchgehenden Röhre zusammenhing und waren schwerer als Wasser. Sie bestanden neben Spuren freier Säure, einiger Salze, einer in Wasser löslichen, durch Gerbestoff fällbaren thierischen Materie und einer durch Kali ausziehbaren braunen Materie völlig aus einem Stoffe, der sich chemisch ganz wie Holzfaser verhielt. Die Concretion hinterliefs 3,5 Asche, worin 2,0 Kochsalz mit etwas Chlorkalium, kohlensaures und schwefelsaures Alkali, 1,0 phosphorsaurer Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk und 0,5 Kieselerde enthalten waren (Braconnot). Eine hierhergehörige Darmconcretion, welche sich bei einem 34jährigen Manne um einen Kirschkern gebildet hatte, bestand nach Ikin aus Rhabarberfarbe (!), fast eine Unze wiegend, nebst phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Die Concretionen dieser Art haben natürlich nicht alle gleiche chemische Eigenschaften: im Allgemeinen sind sie aber in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich und lassen sich vor dem Löthrohr einäschern.

Endlich fand Brugnatelli die in grofser Menge abgehenden Concretionen aus dem Darmkanal einer Frau zusammengesetzt aus harnsaurem Ammoniak mit wenig phosphorsaurem Kalk und einer leicht sublimirbaren, nicht übelriechenden thierischen Materie. Dieser Fall steht indess so einzig da, dass man billig sich fragen muss: sollte dieses Concrement nicht aus den Harnwegen ausgeleert oder allenfalls durch eine Communication des Mastdarms mit der Blase oder Scheide in erstern gekommen seyn?

b) Thierische Darmconcretionen. Bei Thieren sind Concremente im Magen und Darmkanal noch viel häufiger als beim Menschen. Sie haben wie bei diesen einen sehr verschiedenen Ursprung und daher eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung. Die häufigsten Arten sind:

1) sogenannte Haarballen (*Aegagropilae*), runde Kugeln aus zusammengefilzten Haaren von verschiedener Gröfse, häufig mit einer schwarzbraunen thierischen Materie überzogen, wodurch sie eine glänzende Oberfläche erhalten. Man erkennt sie sogleich an ihren physikalischen Eigenschaften.

2) eigentliche Bezoare, Intestinalconcretionen eines unbekannten Thieres, welche aus dem Morgenlande zu uns kommen und früher sehr

geschätzt wurden. Sie sind rund oder eiförmig, haben eine glänzende Oberfläche, eine schwarzbraune oder dunkelgrüne Farbe und bestehen aus unregelmäfsigen concentrischen Schichten. Sie verbrennen beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Ausstofsung von Rauch und unter Entwickelung eines starken, nicht unangenehmen Geruches. In Alkohol löst sich bald wenig, bald mehr von ihnen; von kaustischen Alkalien werden sie vollständig aufgelöst. Durch Säuren entsteht in dieser Auflösung ein Niederschlag. Die Bezoare bilden sich wahrscheinlich im Darmkanal aus den Bestandtheilen der Galle.

3) Darmconcretionen aus Kalk- und Magnesia-Salzen. Sie enthalten kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, kohlensaure Magnesia, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, bald alle diese Bestandtheile zusammen in verschiedenen Verhältnissen, bald nur einen oder einige. Sehr häufig enthalten diese Concretionen als Kern einen zufällig in den Darmkanal gekommenen fremden Körper. Sie bilden sich immer aus Niederschlägen der Darmflüssigkeiten. Eine von John untersuchte Concretion der Art aus einem Pferde bestand aus kohlensaurem Kalk. In einer andern Concretion eines Pferdes fand derselbe kohlensaure Magnesia. Steine aus phosphorsaurer Magnesia sind selten und finden sich nur bei fleischfressenden Thieren; sie sind fest, bisweilen krystallinisch. Sehr häufig kommen dagegen Concremente aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia vor, vorzüglich bei Pflanzenfressern. Diese Concretionen finden sich hauptsächlich im Blinddarm, sind grau oder braun, zeigen ein strahliges Gefüge und sind bisweilen mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia überzogen.

4) Concretionen aus unverdauten Speiseresten oder anderen in den Darmkanal gekommenen unverdaulichen Substanzen. So fand man im Darmkanal von Thieren bisweilen Stücke Feuerschwamm, durch Schleim zusammengeklebt, mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia überzogen. Eine Darmconcretion vom Pferde, die eine nierenförmige bräunlich weifse Masse von der Gröfse eines Gänseeies bildete, liefs sich theils zwischen den Fingern zerreiben, theils wenigstens im Achatmörser sehr leicht pulvern. Ihre Oberfläche war glatt, wiewohl nicht glänzend, mit knolligen Auswüchsen bedeckt. Die chemische Untersuchung ergab als Bestandtheile phosphorsauren, kohlensauren und schwefelsauren Kalk mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, bei weitem die Hauptmasse derselben bildeten aber Haare und Pflanzenzellen (Jul. Vogel). Concremente aus dem Mastdarm eines Hundes bildeten bröckliche Massen von erdiger Beschaffenheit und grauer Farbe. Sie bestanden aus Bruchstücken von Knochen, Haaren und Pflanzenzellen (Jul. Vogel). Concretionen der Art werden besser durch eine genaue physikalische und mikroskopische, als durch eine rein chemische Untersuchung erkannt.

V. Thränensteine, Concretionen, die sich in den Thränendrüsen oder Thränenkanälen bilden. Sie bestehen hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk (Fourcroy und Vauquelin) und bilden sich in Folge einer Vermehrung der in der normalen Thränenflüssigkeit vorkommenden Kalksalze. Im Auge finden sich bisweilen auch andere Concretionen, die nicht von der Thränenfeuchtigkeit allein herrühren. Wurzer fand in einem solchen von ihm untersuchten Concrement, welches sich im Auge eines blinden Mannes gebildet hatte: klares, schmieriges Fett 11,9 — Kochsalz mit löslichem Thierstoff 5,9 — Schleim 20,3 —

Digitized by Google

phosphorsaure Kalkerde 47,3 — kohlensauren Kalk 8,4 — kohlensaure Magnesia 1,1 — Eisenoxyd 0,9 — Wasser 3.

Hieran reihen sich noch einige andere Concretionen, welche gleichfalls in Höhlen oder auf freien Oberflächen des Körpers entstehen und sich aus abgesonderten Flüssigkeiten absetzen:

Concretionen, welche man bei der Operation der Phimosis unter der menschlichen Vorhaut fand, von der Gröfse einer halben Linse und gröfser, etwas biegsam, in Wasser aufquellend, bestanden aus wachsartigem Fett, Schleim, Kochsalz und einer in Wasser löslichen thierischen Materie (Wurzer).

Concretionen in der Nasenhöhle findet man bisweilen. Sie setzen sich wahrscheinlich aus dem Nasenschleim ab, stehen mit den Wänden der Nasenhöhle in keiner organischen Verbindung und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Polypen. Ein solches Concrement aus der Nase einer 75jährigen Frau, das Brandes analysirte, bestand aus: phosphorsaurem Kalk 79,56 — kohlensaurem Kalk 6,41 — Kochsalz 0,58 — thierischer Materie 4,52 — Wasser 8,93. — Ein anderes Concrement der Art war gelblich grauweifs, locker, erdig; es enthielt: Schleim, Faserstoff, Osmazom und Fett 23,3 — kohlensauren Kalk 27,7 — phosphorsauren Kalk 46,7 — kohlensaure Magnesia 8,3 — dann eine Spur von kohlensaurem und salzsaurem Natron.

Eine von einem Asthmatischen aus der Luftröhre ausgeworfene Concretion war 0,11 Grammes schwer, rothbraun, höckerig, ziemlich glatt, bestand aus einem Kerne und zwei concentrischen Schichten. Sie enthielt: thierische Materie mit einer Spur Fett 27,5 — phosphorsauren Kalk 60,4 — Bittererde 12,1. (Préval.)

In den Mandeln (Tonsillen) bilden sich nicht selten Concretionen, welche aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk mit Schleim bestehen. Ein solches von Laugier analysirtes Concrement war grauweifs, ziemlich hart, warzenförmig, bestand aus einer warzenförmigen Kruste und einem weifsen Kerne. Es enthielt: Schleim (von üblem Geruche) 12,5 — kohlensauren Kalk 12,5 — phosphorsauren Kalk 50 — Wasser 25. — Diese Concretionen sind ohne Zweifel Niederschläge aus der Absonderungsflüssigkeit der Tonsillen.

Auch in den weiblichen Geschlechtstheilen kommen bisweilen Concretionen vor. Es sind Niederschläge aus den von diesen Theilen abgesonderten Flüssigkeiten und legen sich bisweilen als Incrustationen um fremde Körper, vorzüglich um Pesarien. Brugnatelli untersuchte einen grofsen Stein, dessen Kern ein Stück von dem Schienbein eines Huhnes bildete; er bestand aus reinem phosphorsauren Kalk Ein anderer von demselben untersuchter grofser Stein aus diesen Theilen enthielt phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit phosphorsaurem Kalk umgeben. Eine Concretion aus der Scheide einer alten Frau war gelbweifs und bestand aus phosphorsaurem Kalk mit thierischer Materie, die beim Auflösen in Salzsäure in Flocken zurückblieb (Thomson).

In den Talgdrüsen der Haut an verschiedenen Stellen des Körpers bilden sich bisweilen Concretionen. Sie bestehen bald aus dem normalen verdickten Absonderungsproduct dieser Drüsen, bald sind sie krankhafter Art und bestehen fast blofs aus Kalksalzen. Ein solches Concrement der erstern Art hat Fr. von Esenbeck analysirt; die Masse war weich, trocknete aber an der Luft zu einem gelblich weifsen Pulver und gab beim Zusammenreiben mit Wasser eine Milch, die auch nach mehr-

Digitized by Google

tägigem Stehen nicht in Fäulniss überging, beim Kochen nicht gerann, aber durch Säuren, Sublimat und Galläpfel gefällt wurde. Es war zusammengesetzt aus: Talg 24,2 — Alkoholextract (Osmazom) mit einer Spur Oel 12,6 — Wasserextract 11,6 — Eiweifs (?) 24,2 — kohlensaurem Kalk 2,1 — phosphorsaurem Kalk 20,0 — kohlensaurer Magnesia 1,6 — einer Spur von essigsaurem und salzsaurem Natron. Die krankhaften Concremente der Hautdrüsen bilden gleichfalls eine weiche, weifse Masse, welche an der Luft sehr bald hart wird und fast ganz aus phosphorsaurem Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk besteht (Jul. Vogel).

Zu diesen Concretionen gehören auch noch die sogenannten Gichtknoten, welche sich bei Gichtkranken in der Nähe der Gelenke absetzen. Es sind dies erdige Massen von unbestimmter Form und Gröfse, sehr leicht, porös, fast wie Meerschaum, von gelblich weifser Farbe, die sich sanft, wie fettig anfühlen und mit dem Messer leicht schaben lassen. Ihr Hauptbestandtheil ist harnsaures Natron mit einigen anderen Salzen und thierischen Materien. Eine Analyse eines solchen Concrementes ergab: Wasser 8,3 — thierische Materie 16,7 — Harnsäure 16,7 — Natron 16,7 — Kalk 8,3 — Kochsalz 16,7 (Laugier); eine andere: Wasser 10,3 — thierische Materie 19,5 — Harnsäure 20,0 — Natron 20,0 — Kalk 10,0 — Kochsalz 18,0 — Chlorkalium 2,2.

Die zweite grofse Abtheilung der thierischen Concretionen bilden diejenigen, welche sich in Folge krankhafter Vorgänge im Innern der Organe bilden. Sie entstehen durch allmälige Umwandlung aus anderen Krankheitsproducten, indem die thierische Materie derselben verflüssigt und aufgesaugt wird, während die unorganischen Salze zurückbleiben, deren Menge durch neue Ausschwitzungen oft noch vermehrt wird. Alle thierischen Concretionen der Art haben mit Ausnahme einiger später zu betrachtenden eine sehr ähnliche, ja fast dieselbe chemische Zusammensetzung. Sie zeigen in einer bald vorherrschenden, bald ganz zurücktretenden Grundlage von geronnenem Faserstoff Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, kohlensaurer Magnesia in verschiedenen Verhältnissen, mit Vorwalten des einen oder andern Bestandtheils.

Solche Concretionen hat man in allen Theilen des Körpers beobachtet. Im Gehirn sind sie nicht selten im *Plexus choroideus*: sie bestehen dort aus sehr kleinen, fast mikroskopischen runden Kugeln von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, welche in eine thierische Materie eingelagert sind. Man findet sie in der Schilddrüse in manchen Kröpfen, wo ihre quantitative Zusammensetzung sehr wechseln kann (thierische Materie und Wasser 35 — phosphorsaurer Kalk 61 — kohlensaurer Kalk mit Spuren von kohlensaurer und phosphorsaurer Magnesia 4 (Prout) — kohlensaurer Kalk 54 — phosphorsaurer Kalk 30 — Proteinverbindungen 10 — Salze 4 (Iphofen)).

Concretionen im Herzbeutel, den Klappen des Herzens und den Gefäfsen findet man sehr häufig, namentlich bei alten Leuten. Sie haben, die atheromatösen Ablagerungen (wovon später) ausgenommen, alle dieselbe Zusammensetzung. Eine Concretion aus dem Herzbeutel, von Petroz und Robiquet untersucht, bildete verschiedene dicke Lagen, welche mit erdigen, zerreiblichen, warzenförmigen Concretionen bedeckt waren. Sie enthielt: organische Materien, theils beim Kochen Leim gebend (seröse Haut), theils in Kali löslich (Faserstoff) 24,3 — basisch phosphorsauren Kalk 65,3 — kohlensaure Magnesia 6,5 — schwe-

Digitized by Google

felsaures Natron mit einer Spur von Gyps 4,0. — Eine die *Valvula mitralis* des Herzens ringförmig umgebende Verknöcherung bestand aus: Zellgewebe 25,78 — kohlensaurem Kalk 23,16 — phosphorsaurem Kalk 50,53 — mit einer Spur von Eisen (Walchner).

Hieran reihen sich die Concretionen, welche man im Innern der Venen findet (Venensteine). Eine Concretion aus der Lungenvene eines Menschen bestand aus phosphorsaurem Kalk mit einer durchsichtigen Haut umgeben (Brugnatelli). Ein Steinchen aus der *Vena spermatica interna* des Menschen, rundlich, plattgedrückt, weifs, enthielt: thierische Materie 27,5 — kohlensauren Kalk 15,5 — phosphorsauren Kalk 35,5 (Gmelin). Eine Verknöcherung aus den Venen des menschlichen Uterus war zusammengesetzt aus: membranöser Materie und phosphorsaurem Kalk, ungefähr zu gleichen Theilen, nebst wenig kohlensaurem Kalk und Spuren salzsaurer Salze (John).

Die Concretionen der Lunge, sogenannte Lungensteine, haben eine ähnliche Zusammensetzung. Man fand in ihnen wenig kohlensauren Kalk mit 80 Thln. phosphorsaurem Kalk und 20 Thln. phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (Henry), phosphorsauren Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk und häutiger Materie (Prout, Fourcroy).

Ganz so sind die Concretionen der Bronchialdrüsen zusammengesetzt. Sie bestehen aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk mit thierischem Bindemittel (John).

Concretionen in der Milz, klein, gelblichweifs, fand man aus reinem phosphorsauren Kalk bestehend (W. Henry).

Auch die Concretionen, welche man bisweilen in den weiblichen Geschlechtstheilen findet, haben dieselbe Zusammensetzung: eine Concretion im Eierstock bestand aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (Brugnatelli). In einer Concretion von der *pars uterina* der *Placenta* einer Frau fand Wiggers: Faserstoff mit etwas Fett, Zellgewebe und Eiweifs 46,16 — phosphorsauren Kalk mit Spuren von Talkerde 43,67 — kohlensaure Kalkerde 3,17 — Wasser 7,00. —

Concretionen, die man bisweilen im Zellgewebe und den Muskeln findet, weichen nicht von diesem Typus ab. Eine von Lassaigne untersuchte Concretion in den Schenkelmuskeln eines Menschen enthielt: thierische Materie, die sich durch Kochen zu Leim auflöste (Zellgewebe) 68 — kohlensauren Kalk 8 — phosphorsauren Kalk 24.

Auch in Eiterhöhlen bilden sich bisweilen solche Concretionen. Zwölf derselben, die sich im Eiter eines Empyems bei einem 68jährigen Manne fanden, bestanden aus: phosphorsaurem Kalk 49,1 — kohlensaurem Kalk 21,1 — unauflöslichen Schleim (Faserstoff?) 27,8 — Fett 1,8 — auflöslichen Salzen 0,2 (Prus).

Bei Thieren kommen ganz ähnliche Concretionen vor. Jul. Vogel hat mehre derselben untersucht. Incrustirte Gallengänge einer Kuh bildeten weifslich gelbe oder bräunliche, platte Massen, meist von röhriger Form, etwa ¼ Linie dick. Die sie incrustirende Masse bestand aus geronnenem Faserstoff mit sehr vielem phosphorsauren Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, ziemlich viel kohlensaurem und etwas schwefelsaurem Kalk. — Bei den Kühen mit der sogenannten Franzosenkrankheit sind die Lymphdrüsen oft sehr vergröfsert, mit einer speckigen Masse erfüllt, die bisweilen erweicht erscheint. In der so entarteten Drüsensubstanz finden sich steinähnliche Körnchen, wie Sand anzufühlen. Bei längerer Dauer der Krankheit wird die ganze Drüse

Digitized by Google

mit Steinkörnchen durchdrungen und fest. Diese steinigen Körner erscheinen unter dem Mikroskope zusammengesetzt aus durchsichtigen Krystallhaufen von unregelmäfsiger Form, die sich in Salpetersäure unter Aufbrausen lösen. Sie bestehen aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk.

Als Ausnahmen reihen sich den genannten Concretionen im Innern der Organe noch folgende an:

1) die sogenannten atheromatösen Ablagerungen in den Häuten der Arterien, namentlich der Aorta. Sie kommen bald mit Kalkablagerungen gleichzeitig, bald ohne dieselben vor und bilden Schichten von gelblichweifser Farbe und sehr geringer Consistenz (bisweilen sind sie ganz weich, schmierig) zwischen den Häuten des Gefäfses. Sie bestehen wesentlich aus krystallinischen Ablagerungen von Gallenfett.

2) reine mechanische Ablagerungen von Steinkohlenstaub in die Lungen, von Christison chemisch untersucht. Sie bilden schwarze, kohlige Massen, sind in Salpetersäure und kaustischem Kali unlöslich, werden durch Chlor nicht entfärbt; bei der trocknen Destillation geben sie Kohlenwasserstoff und Kohlentheer.

Die Ablagerungen von anderer chemischer Zusammensetzung als die betrachteten, gehören nicht hierher; sie sind charakterisirt durch einen Gehalt von sehr verschiedenen thierischen Materien und sind alle mehr oder weniger organisirt, können also nicht zu den Concretionen gerechnet werden.

Eine technische Anwendung haben die thierischen Concretionen nicht gefunden, doch werden einige Arten der Gallensteine, namentlich die hauptsächlich aus Gallenfarbestoff bestehenden Ochsengallensteine als Malerfarbe gebraucht. *VI.*

Condensation s. Dampf.

Condensator der Elektricität ist der Name eines der nützlichsten und wichtigsten elektrischen Instrumente, dessen Erfindung wir Volta verdanken. Es wird gebraucht, um Elektricitäten, die zwar in reichlicher Menge vorhanden aber von so geringer Dichtigkeit sind, dass sie unmittelbar auf das Elektroskop gar keinen oder doch nur einen zweifelhaften Eindruck hervorbringen, zu verdichten und dadurch ihre Spannungswirkungen zu verstärken.

Der Condensator besteht im Wesentlichen aus zwei kreisrunden Metallplatten, z. B. zwei Messingplatten, mit abgerundetem Rande, die auf der einen Seite vollkommen eben gedreht und geschliffen und mit einem dünnen, recht gleichförmig aufgetragenen Ueberzug von Schellackfirniss bekleidet sind. Wenigstens die eine Platte muss mit einer isolirenden Handhabe, wozu man am besten eine dünne Schellackstange wählt, versehen seyn. Legt man beide Platten mit den gefirnissten Flächen auf einander und berührt die eine derselben einige Augenblicke mit der zu prüfenden Elektricitätsquelle, während die andere durch den Finger oder durch einen andern Leiter in leitender Verbindung mit dem Boden steht, isolirt man sodann beide Platten, während sie noch aufeinander liegen, so befinden sie sich nach erfolgter Trennung in entgegengesetzt elektrischem Zustande, und zwar mit Elektricitäten behaftet, deren Dichtigkeit, verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Quelle um so gröfser ist, je dünner und gleichmäfsiger der Firnissüberzug und je gröfsere Sorgfalt auf das Abschleifen der Platten verwendet worden

Digitized by Google

ist. Die mit der Elektricitätsquelle in Berührung stehende Platte wird gewöhnlich Collector-Platte, die andere vorzugsweise Condensator-Platte genannt. Uebrigens können beide Platten ohne Unterschied benutzt werden.

Die Theorie dieses Instrumentes ist sehr einfach, sie ist eine unmittelbare Anwendung des Gesetzes der Vertheilung und mit derjenigen der Franklin'schen Tafel nahe übereinstimmend. Wird nämlich irgend einer von beiden Platten El. mitgetheilt, so wirkt dieselbe durch die trennende Harzschicht vertheilend auf die andere Platte; steht nun diese in Verbindung mit der Erde, so wird das gleichartige Fluidum abgeleitet, das ungleichartige gebunden. Zugleich aber fixirt sich auch die der Collectorplatte mitgetheilte El. gröfstentheils, und ihr Repulsionsvermögen gegen freie gleichartige El. nimmt in demselben Verhältnisse ab. Bei fortdauernder Communication mit einer Elektricitätsquelle von beständiger Stärke müssen sich daher neue Mengen dieses Fluidums über die Collectorplatte verbreiten, die sich ähnlich wie die zuerst übergetretenen Antheile verhalten, d. h. die Menge der auf beiden Platten gebundenen El. nimmt mehr und mehr zu. Die hieraus hervorgehende elektrische Anhäufung würde ohne Grenze seyn, wenn nicht die trennende Harzschicht, sey ihre Dicke auch noch so gering, einen Ueberschuss von El. auf der Collectorplatte nöthig machte, um auf der benachbarten Condensatorplatte eine vollständige Bindung zu erzielen. Das Maximum der Verdichtung oder Ladung wird daher erreicht seyn, sobald die Spannkraft der auf der Collectorplatte vorhandenen freien El. derjenigen der Elektricitätsquelle gleich ist; oder sobald erstere genau so viel freie El. enthält, als sie ohne den Einfluss der Condensatorplatte von der Quelle hätte aufnehmen können. Trennt man beide Platten, so wird die gegenseitige Einwirkung der El. unterbrochen und jede derselben verbreitet sich über ihre Platte nach den gewöhnlichen für die freie El. geltenden Gesetzen.

Man sieht leicht ein, dass die ganze Menge von El., welche nach diesem Verfahren auf der Collectorplatte gesammelt werden kann, zur Dichtigkeit der Elektricitätsquelle in directem Verhältnisse stehen, oder dass sie ein Vielfaches von derjenigen Menge seyn muss, die derselben Platte ohne den verdichtenden Einfluss hätte mitgetheilt werden können.

Ein und derselbe Condensator wird sich demnach in demselben Verhältnisse stärker laden lassen, als die elektrische Dichtigkeit der zu prüfenden constanten Elektricitätsquelle einen höhern Grad besitzt.

Es ist durchaus nothwendig, dass beide Platten mit Firniss überzogen werden, um dadurch eine möglichst vollkommene Gleichförmigkeit an den Berührungsflächen herbeizuführen. Zwei Condensatorplatten, welche diese Art Gleichförmigkeit nicht besitzen, werden schon durch das bloſse Auflegen und Wiederabnehmen elektrisch.

Die Condensatorplatten erhalten gewöhnlich gegen 3 Zoll Durchmesser, weil diese Dimension sich als die vortheilhafteste im Gebrauche herausgestellt hat. Kleinere Platten sammeln nämlich nicht genug Elektricität, gröfsere sind schwer vollkommen eben zu erhalten, und noch schwerer ist es, sie horizontal von einander abzuheben.

Man pflegt die Collectorplatte unmittelbar auf einem Elektroskope von genügender Empfindlichkeit zu befestigen, und letzteres behufs der Horizontalstellung mit drei Schraubenfüfsen zu versehen. Hat nun der Condensator eine Ladung erhalten, so hebt man den Deckel, ohne seine horizontale Lage zu ändern, ab, worauf die El. der untern Platte sogleich

Digitized by Google

zu den Pendeln des Elektroskops strömt, und bei genügender Dichtigkeit dieselben zur Divergenz bringt. *B.*

Conductor (Leiter); ein Ausdruck, womit man im Allgemeinen einen guten Leiter der Elektricität bezeichnet. Insbesondere versteht man aber darunter kugelförmige, cylindrische oder auch anders gestaltete Körper aus Metallblech oder doch mit einem metallischen Ueberzuge versehen, welche auf gefirnissten Glasfüfsen ruhen oder sonst auf eine geeignete Weise isolirt werden können und einen wesentlichen Bestandtheil des elektrischen Apparates ausmachen. So z. B. führt der erste Leiter der Elektrisirmaschine, nämlich der Theil derselben, worauf sich die erregte Elektricität unmittelbar ansammelt, in der Regel den Namen des Conductors. *B.*

Coniin. Vegetabilische Salzbase, Bestandtheil des Schierlings (*Conium maculatum*). Von Giesecke zuerst beobachtet, von Geiger 1831 zuerst im reinen Zustande dargestellt*).

Formel: $C_{16}H_{32}N_2$. — Zeichen: $\dot{C}n$.

Zusammensetzung (Ortigosa):

		in 100 Theilen.
16 At. Kohlenstoff	1213,60	76,31
32 » Wasserstoff	199,67	12,55
2 » Stickstoff	177,04	11,14
1 At. Coniin	1590,31	100,00

Das Coniin findet sich in allen Theilen des Schierlings, in gröfster Menge jedoch in den noch nicht ganz reifen Früchten; beim Reifen derselben scheint es sich zum Theil zu verlieren. In den Blättern ist es in weit geringerer Menge enthalten, und es verschwindet fast ganz beim Trocknen derselben, während es sich in den Früchten beim Trocknen ziemlich unverändert erhält. Es ist besonders ausgezeichnet dadurch, dass es mit Wasserdämpfen leicht wie ein ätherisches Oel *überdestillirt*, eine Eigenschaft, auf der seine Darstellungsweise beruht. Durch Destillation des Schierlings mit Wasser wird kein Coniin erhalten, weil es in demselben an eine Säure gebunden, und in dieser Verbindung nicht flüchtig ist. Setzt man dagegen bei der Destillation eine stärkere Base zu, so wird das Coniin aus seiner Verbindung ausgeschieden, und destillirt nun vollständig über. Um das Coniin darzustellen, werden die zerquetschten Früchte mit 4 bis 6 Thln. Wasser und etwa ¼ ihres Gewichts starker Kalilauge destillirt, so lange bis die übergehende Flüssigkeit keinen merklichen Geruch mehr besitzt. Das Destillat reagirt stark alkalisch; es enthält neben Coniin noch ein flüchtiges Oel und viel Ammoniak. Man neutralisirt es mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt das sich dabei auf der Oberfläche abscheidende ätherische Oel, und verdunstet die Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Consistenz eines Syrups, wobei sie durch Zersetzung eines Antheils Coniin sich braun färbt. Die syrupdicke Masse wird wiederholt mit einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol von 90° behandelt, so lange dadurch noch etwas ausgezogen wird; das schwefelsaure Coniin löst sich in der Flüssigkeit auf, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt. Die von letzte-

*) Geiger's Magazin für Pharmacie, Bd. 35 und 36. Ann. d. Chem. u. Pharm. 42. p. 313.

Digitized by Google

rem getrennte klare Lösung destillirt man im Wasserbade, um den Alkohol und Aether zu entfernen; der Rückstand hält jedoch einen Antheil Alkohol hartnäckig zurück, zu dessen Entfernung er mit etwas Wasser vermischt und wieder im Wasserbade verdunstet werden muss. Die so erhaltene syrupdicke Masse vermischt man nun mit etwa der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Kalilauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und unterwirft sie in einem Bade von Chlorcalcium einer etwas raschen Destillation. Gewöhnlich geht dabei im Anfange ein dünnflüssiges Liquidum in geringer Menge über, welches eine Lösung von Coniin in noch etwas zurückgehaltenem Alkohol ist; dieses trübt sich durch das spätere Destillat, und sobald dieses eintritt, vertauscht man die Vorlage mit einer andern, die stark abgekühlt werden muss. Durch fortgesetzte Destillation erhält man nun in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere ölartige aus wasserhaltigem Coniin besteht, und die untere dünnflüssige eine Lösung von Coniin in Wasser ist. Man destillirt bis fast zur Trockne, giefst dann die untere wässrige Flüssigkeit in die Retorte zurück und destillirt, am besten mit Zusatz von etwas Kalihydrat, um das Wasser besser zurückzuhalten, von neuem, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Letzteres wird nun zur Entfernung des aufgelösten Wassers einige Zeit mit Chlorcalcium unter öfterm Umschütteln in Berührung gesetzt, dann davon abgegossen, und in einem ganz trocknen und luftfreien Apparat mit abgekühlter Vorlage rasch überdestillirt. Wendet man keinen luftleeren Apparat an, so wird ein Theil des Coniins bei der Destillation zersetzt. Das Destillat wird nun endlich zur Entfernung von noch etwas darin aufgelöstem Ammoniak in den luftleeren Raum neben concentrirte Schwefelsäure gestellt, so lange noch Bläschen von Ammoniakgas daraus entweichen; sobald dieses nicht mehr stattfindet, nimmt man es heraus, weil sonst auch das Coniin sich verflüchtigt und mit der Säure verbindet. Das reine Coniin muss nun in hermetisch verschlossenen und am besten ganz damit angefüllten Gefäfsen aufbewahrt werden.

Auf ähnliche Weise kann man das Coniin aus dem Schierlingskraute darstellen. Man muss dasselbe im frischen Zustande, und am besten kurz vor der Blüthe gesammelt, anwenden. Die Ausbeute ist hier jedoch weit geringer, wie bei Anwendung der Früchte; Geiger erhielt aus 6 Pfd. frischen oder 9 Pfd. trocknen Früchten fast 1 Unze, aus 100 Pfd. frischen Krauts kaum 1 Drachme Coniin.

Das Coniin stellt ein farbloses, durchsichtiges, ölartiges Liquidum dar, von eigenthümlichem, höchst starken und widrigem Geruch, der in einiger Entfernung dem des Schierlings ähnlich ist, in der Nähe aber davon abweicht, die Augen zu Thränen reizt, und Kopfweh und Schwindel verursacht. Sein Geschmack ist scharf brennend und widerlich tabackartig. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bei gelindem Erwärmen verschwindet, und an der Luft braun wird. Ins Auge gebracht, bewirkt es keine Erweiterung der Pupille. Im wasserfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaction; enthält es aber nur eine geringe Menge Wasser, so reagirt es stark und bleibend alkalisch. Bei Abschluss der Luft erhält es sich unverändert, aber bei Luftzutritt zersetzt es sich langsam, wird unter Freiwerden von Ammoniak erst gelb, dann braun, dickflüssig, und verwandelt sich endlich in eine harzartige, bitter schmeckende Materie. Sein specif. Gew. ist 0,89. Es siedet bei +212° (Ortig.) und destillirt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung vollständig über; bei

Digitized by Google

Luftzutritt destillirt, wird ein Theil zerstört, indem dieselbe Zersetzung stattfindet, die das Coniin, wiewohl langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erleidet. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich mit Leichtigkeit. Es ist brennbar mit heller stark rufsender Flamme. Es löst Wasser auf und wird selbst, wiewohl in geringerm Grade, vom Wasser aufgenommen. Beides geht um so leichter von Statten, je niedriger die Temperatur ist, woher es kommt, dass sowohl das bei einer niedrigeren Temperatur mit Wasser gesättigte Coniin, wie die gesättigte Lösung desselben in Wasser schon beim Erwärmen in der Hand sich trüben und beim Erkalten wieder klar werden. Bei gewöhnlicher Temperatur löst das Coniin etwa ¼ seines Gewichts Wasser, ohne seine ölige Consistenz zu verlieren; bei — 6° löst es mehr wie ein dem seinigen gleiches Gewicht Wasser auf und wird dadurch dünnflüssiger. Die wässrige Lösung wird durch Galläpfeltinctur getrübt und setzt nach und nach braune Flocken ab. Auf Zusatz von Jodlösung geräth sie ohne deutliche Erwärmung in ein scheinbares Kochen; es entsteht ein safrangelber, schnell wieder verschwindender Niederschlag, und es bedarf einer grofsen Menge Jod, um die Flüssigkeit dauernd braun zu färben. Mit wasserfreiem Alkohol ist das Coniin in jedem Verhältnisse mischbar; auch von wasserhaltigem Weingeist wird es leicht gelöst, und eine Lösung von 1 Thl. Coniin in 4 Thln. Alkohol wird durch Wasser nicht mehr getrübt. Von Aether erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 6 Thle. zur Lösung; von fetten und ätherischen Oelen wird es leicht aufgelöst. Von Alkalien wird es nicht verändert, dieselben vermindern aber seine Löslichkeit in Wasser. Die Salzbilder und die concentrirten Säuren zerstören das Coniin mit Heftigkeit, und es zeigt dabei zum Theil prachtvolle Farbenerscheinungen. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirte Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; bei gröfserm Zusatz kommt die Mischung ins Kochen, und färbt sich unter Entwickelung von salpetriger Säure orange. Durch trocknes Chlorwasserstoffgas wird es im Anfange purpurroth, dann indigblau gefärbt. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weifse Nebel, wird dunkelgrün, später braun und extractartig. Mit Jod bildet es unter Erwärmung dicke weifse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Jod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractähnlich.

Das Coniin gehört zu den giftigsten Stoffen, und führt, schon in sehr geringer Menge auf irgend ein Gewebe des Körpers gebracht, das die schnelle Verbreitung des Giftes vermitteln kann, rasch den Tod herbei. Seine Wirkung ist der des Schierlings gleich und besteht in einer Erschöpfung der Nerventhätigkeit, zunächst des Rückenmarks, indem es eine schnell zunehmende Lähmung der Muskeln verursacht, welcher Asphyxie aus Erschlaffung folgt. 1 Tropfen Coniin in das Auge eines Kaninchens gebracht, tödtete dasselbe in 9 Minuten; 3 Tropfen auf dieselbe Weise einer starken Katze applicirt, bewirkten in 1½ Minuten den Tod derselben, und 5 Tropfen in den Schlund eines kleinen Hundes gebracht, tödteten denselben innerhalb einer Minute. *Schn.*

Coniinsalze. Im reinen Zustande, durch Verdunsten ihrer Lösungen im luftleeren Raume erhalten, sind sie farblos, neutral, zum Theil, wiewohl schwierig, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Wein-

Digitized by Google

geist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, unlöslich in reinem Aether. Manche zerfliefsen an der Luft. Sie besitzen einen widerlich bittern und scharfen tabackähnlichen Geschmack. Im trocknen Zustande sind sie geruchlos, aber ihre wässrige Lösung riecht stets etwas nach Coniin. Sie wirken nach Geiger's Beobachtungen minder giftig, wie reines Coniin, nach den Versuchen von Christison dagegen wird die Wirksamkeit des Coniins durch Neutralisation mit Säuren bedeutend erhöht. 2 Gran Coniin mit Salzsäure neutralisirt, und einem kleinen Hunde in eine Ader gebracht, tödteten denselben in wenigen Secunden. Die wässrige Lösung der Coniinsalze giebt mit Jodauflösung einen safrangelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, und wird durch Galläpfeltinctur und Platinchlorid flockig gefällt; mit Alkalien entwickelt sie den eigenthümlichen Geruch des Coniins. An der Luft verändert sich die Lösung nach und nach durch Zersetzung des Coniins; sie nimmt dabei eine schön rothe oder violette Farbe an, die später zum Theil in eine grüne und dunkelblaue übergeht und auf Zusatz von Alkalien wieder verschwindet. Ist die Lösung ganz neutral, so färbt sie sich oft nur gelb oder bräunlich. Beim Verdunsten ihrer Lösungen in der Wärme und bei Luftzutritt werden die Coniinsalze weit rascher zerstört, und es scheint dabei das Coniin eine ähnliche Zersetzung wie im isolirten Zustande an der Luft, zu erleiden. Die Lösungen färben sich dabei braun, und lassen braune Flocken fallen; setzt man dann ein Alkali zu, so wird Ammoniak neben Coniin frei, und eine dunkelbraune, bitter schmeckende harzähnliche Materie ausgeschieden, die keine giftigen Wirkungen mehr zeigt.

Chlorwasserstoffsaures Coniin. Stellt man unter die Glocke der Luftpumpe ein Gefäfs mit rauchender Salzsäure und ein anderes mit Coniin, so findet man nach kurzer Zeit in beiden Gefäfsen chlorwasserstoffsaures Coniin in ansehnlichen, farblosen durchsichtigen Blättern krystallisirt. Es löst sich leicht in Wasser und wird an der Luft feucht. Verdunstet man die Auflösung bei Luftzutritt, so erhält man es wieder in Blättern krystallisirt, wobei es jedoch theilweise die oben angegebene Veränderung erleidet (J. L.).

Platin-Doppelsalz, $\overset{+}{C}n, H_2Cl_2 + PtCl_4$, wird in orangegelben Krystallen erhalten beim Vermischen einer weingeistigen Coniinlösung mit Platinchlorid. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (Ortigosa).

Salpetersaures Coniin. Wird Coniin mit Salpetersäure neutralisirt, und die Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine braune zerfliefsliche, extractähnliche Masse zurück, die mit kleinen Nadeln und krystallinischen Körnern vermengt ist.

Weinsaures Coniin. Seine Lösung, an der Luft verdunstet, trübt sich, bekommt eine grüne, dann braune Farbe, und hinterlässt eine extractförmige Masse, in der sich kleine körnige Krystalle befinden. Beim Wiederauflösen in Wasser bleiben braune Flocken ungelöst zurück.

Essigsaures Coniin trocknet beim Verdunsten an der Luft zu einer braunen firnissähnlichen Masse ein, die mit Wasser eine trübe Lösung bildet. *Schn.*

Coniinsäure. — Von Peschier im Schierling (*Conium maculatum*) aufgefundene, in ihrer Existenz jedoch noch zweifelhafte organische Säure. *Wl.*

Digitized by Google

Contact-Elektricität s. **Contact-Theorie** und **Elektricität durch Berührung.**

Contact-Theorie, Volta'sche Theorie, ist der Name für diejenige galvanisch-elektrische Ansicht, nach welcher man die bloſse Berührung zweier Körper und zwar zunächst zweier Leiter, als eine unerschöpfliche Quelle elektrischer Erregung betrachten muss.

Diese Theorie, von Alexander Volta begründet, fand zuerst in Galvani, dem Entdecker der nach ihm benannten Klasse elektrischer Phänomene, welcher den Schlüssel zur Erklärung derselben in einer eigenthümlichen thierischen Elektricität zu finden hoffte, einen sehr heftigen Gegner. Aus diesem Kampfe jedoch siegreich hervorgegangen, ist sie nach der Hand und fortwährend bis auf die neueste Zeit hin, von den Anhängern der chemisch-elektrischen Theorie aufs eifrigste angegriffen und bestritten worden. Sie ist dessenungeachtet, in ihrer Hauptgrundlage ungeändert, die Ansicht des gröfsern Theils, wenigstens der deutschen Naturforscher geblieben. Ihre kräftigsten Vertheidiger waren: nächst Volta, Berzelius und Davy und in neuerer Zeit hauptsächlich Pfaff in Kiel und Fechner.

Den eigentlichen Kern der Contact-Theorie, so wie sie jetzt verstanden wird, bilden die folgenden Fundamentalsätze:

Wenn zwei Körper, beide Leiter der Elektricität, im Uebrigen gleichgültig, ob fest oder flüssig, in Berührung treten, so äufsert sich an den Berührungsstellen eine eigenthümliche elektrisch erregende oder elektromotorische Kraft. Durch den Einfluss derselben wird das elektrische Gleichgewicht auf beiden Körpern gestört, auf dem einen + E, auf dem andern — E angehäuft, und beide Principe können ungeachtet der gut leitenden Beschaffenheit der einander berührenden Stoffe, und ohne von ihrem Bestreben einander anzuziehen, ja selbst einander zu binden, irgend etwas eingebüfst zu haben, doch nicht zu einander übertreten.

Dieses Verhalten ist jedoch nur innerhalb einer gewissen Gränze wahr. Ueber dieselbe hinaus wird die gegenseitige Anziehung stärker als die den natürlichen Zustand vertheilende Kraft. Die elektrische Anhäufung auf beiden Erregern oder Elektromotoren kann daher diese Gränze, welche, wie die elektromotorische Kraft selbst, zwischen je zwei verschiedenen Körpern eine verschiedene ist, nicht überschreiten.

Der elektrischen Erregung beim Contacte geht keine chemische Aenderung an den erregenden Flächen als nothwendige Bedingung vorher, noch ist eine solche Aenderung nothwendige Folge des Zustandes der Vertheilung. Die Erregung lässt sich daher nach gänzlicher oder auch nur theilweiser Entfernung der angehäuften Elektricitäten, so oft man will, erneuern. Z. B. mit demselben Kupfer-Zinkpaare kann der Condensator unzählig oft geladen werden, oder zwei an einander abgeschliffene Platten, Kupfer und Zink, können, nach der Berührung getrennt und entladen, durch erneuerte Berührung stets wieder erregt werden. Die Erfahrung hat keine Gränzen dieses Verhaltens kennen gelehrt.

Die chemisch einfachen Körper bilden unter einander eine Reihe, die sogenannte Spannungsreihe, welche das Charakteristische hat, dass irgend ein Körper derselben, mit dem in der Reihe ihm vorangehenden in Berührung gebracht — E., von dem nachfolgenden dagegen

Digitized by Google

+ E., annimm'. Man betrachtet das Kalium als das obere oder positive Ende, den Sauerstoff als das negative Ende dieser Reihe.

Auch unter den zusammengesetzten Körpern finden sich mehre, welchen in der Spannungsreihe eine bestimmte Stellung angewiesen werden kann. Dahin gehören: Braunstein, Eisenoxyd, Schwefeleisen, Schwefelblei. Dagegen die meisten zusammengesetzten Stoffe, zumal wenn sie sich im aufgelösten Zustande befinden, zeigen bei der Berührung mit Metallen ein sehr abweichendes und häufig gerade entgegengesetztes Verhalten. Z. B. Zink wird vom Platin positiv, von verdünnter Schwefelsäure negativ erregt, dagegen Platin von verdünnter Schwefelsäure positiv. Wird daher ein verbundenes Zink-Platinpaar, sowohl auf der Zinkseite wie auf der Platinseite mit Schwefelsäure in Berührung gesetzt, so begünstigen sich die an den verschiedenen Berührungsflächen eintretenden Erregungen wechselseitig, und auf diese Weise wird den vertheilten Elektricitäten, z. B. der + E. des Zinks und der — E. des Platins ein Weg eröffnet, um durch das leitende System selbst zu einander überzugehen. Weil nun die von den Berührungsstellen abfliefsenden Elektricitäten durch die elektromotorische Kraft stets wieder erneuert werden, so entsteht hierdurch der fortdauernde elektrische Strom oder der Kreislauf der Elektricitäten in der geschlossenen Kette.

Durch Gründe ähnlicher Natur wird der elektrische Strom einer jeden andern galvanischen Kette hervorgerufen. Die chemische Zersetzung der Flüssigkeit ist zwar eine sehr häufige, ja die gewöhnliche, aber keineswegs eine nothwendige Begleiterin des Stroms, und verhält sich zu demselben wie die Wirkung zur Ursache. (Man vergleiche den Artikel chemisch-elektrische Theorie) *B.*

Convolvulin. — Von Clamor Marquart in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* aufgefunden. Die frischen, zerschnittenen Wurzeln wurden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist von den Tincturen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinctur gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdampft. Der in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand lieferte strahlig vereinte Nadeln, die ohne Rückstand verbrannten und deren Lösung durch Gallustinctur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt wurde. *Wl.*

Copaivabalsam (Copaiba- oder Copahubalsam, *Résine (Baume) de Copahu, Balm of Copaiva*)

Er wird aus den verschiedenen Arten der Gattung *Copaifera*, *Copaifera officinalis, C. multijuga, C. Langsdorffii, C. bijuga* u. a. in mehren Gegenden Amerika's (Columbien, Brasilien, Para, Cayenne, Antillen) auf die Weise gewonnen, dass man in der Regenzeit oder kurz darnach tiefe Einschnitte oder Bohrlöcher in die Bäume macht, wo dann der harzige Saft in so reichlicher Menge herausfliefst, dass in einigen Stunden zwei bis drei Mafs davon gesammelt werden können. Man unterscheidet im Handel den weifsen brasilianischen Balsam von dem weniger geschätzten Balsam, der von den Antillen kommt, wo er aus *C. Jacquini* gewonnen wird. Der brasilianische Balsam ist im frischen Zustande hellgelb und vollkommen durchsichtig, wenig zähe, von der Consistenz des Baumöls oder eines dünnen Syrups; er besitzt einen eigenthümlich aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und einen anhaltend bittern, reizenden Geschmack. Das specif. Gew. des frischen ist 0,95, gewöhnlich

Digitized by Google

schwankt es zwischen 0,975 und 0,997. Längere Zeit der Luft ausgesetzt wird er trübe bräunlichgelb, zähe, terpentinartig klebend und zuletzt fest, wobei er seinen Geruch verliert. Der Balsam von den Antillen ist von goldgelber oder bräunlicher Farbe, er ist consistenter, undurchsichtig (durchscheinend) und besitzt einen unangenehmen terpentinartigen Geruch.

Der Copaivabalsam ist in Wasser unlöslich, theilt ihm jedoch seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack mit. In wasserfreiem Alkohol, in Aether, in fetten und ätherischen Oelen ist er in allen Verhältnissen löslich; Alkohol von 80 Proc. löst nur $^1/_{10}$ oder $^1/_9$ seines Gewichtes auf. In der Wärme löst er Schwefel und Phosphor bis zu $^1/_5$ seines Gewichts, wasserfreier Alkohol scheidet sie wieder aus. Er absorbirt Chlorgas, wobei er sich unter Bildung von Salzsäure trübt; mit Schwefelsäure vermischt, entwickelt sich schweflige Säure, der Balsam färbt sich roth oder braun und nimmt eine klebrige Consistenz an. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig, verdünnte weniger darauf ein; es bildet sich dabei ein gelbes hartes Harz, das sich theilweise in der Säure löst zugleich mit einer gelben bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Substanz. Salzsäure färbt ihn roth, ohne viel davon aufzulösen.

Mit Basen vereinigt sich der Copaivabalsam leicht. Vermischt man 3 Thle. Balsam und 1 Thl. einer klaren, reinen Kalilauge, die $^1/_5$ Kalihydrat enthält, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Kali sich trennt in eine klare Flüssigkeit und eine oben schwimmende Copaivaseife, welche dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche klare Lösung hat, und die mit vielem Wasser eine opalisirende Flüssigkeit bildet. Wasserfreier Alkohol löst diese Seife zu einer trüben Flüssigkeit, die nach einigen Stunden weifse Flocken absetzt, wasserhaltiger Alkohol giebt damit eine klare Auflösung. Natron und Ammoniak verhalten sich analog. Eine Lösung von 9 Thln. Balsam in 2 Thln. Ammoniak von 0,95, setzt an einem warmen Orte von 10° Krystalle eines indifferenten Harzes ab, die mit Aether gewaschen und in Alkohol gelöst nach dem Verdunsten desselben farblos, durchsichtig und weich sind; an der Luft und unter Wasser erhärten dieselben und werden brüchig. Kalk- und Barytwasser wirken wenig auf den Balsam ein, durch doppelte Zersetzung können aber Verbindungen damit dargestellt werden. Bemerkenswerth ist seine Affinität zu Bittererde; 1 Thl. Magnesia wird von 30 Thln. Copaivabalsam zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst.

Der Copaivabalsam ist von mehren Chemikern analysirt worden, die Resultate der Analysen weichen jedoch von einander ab, was sich aus der Verschiedenheit der Balsame und der Species, von denen sie gewonnen worden, erklärt. Stoltze fand darin 45,59 Thle. eines flüchtigen, durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oels, 52,75 Thle. eines gelben brüchigen Harzes (das Alphaharz von Berzelius); 1,66 Thle. braunes schmieriges Harz (das Betaharz von Berzelius). Gerber fand 41 Thle. ätherisches Oel, 51,38 Thle. gelbes sprödes Harz, 2,18 Thle. braunes schmieriges Harz, das sich in Petroleum nicht löst, 5,44 Wasser und Verlust (*Brandes' Archiv. XXX. S.* 147). Nach Durand (*Geiger's Magazin.* 1830. *Sept. S.* 237) enthält der Copaivabalsam aufserdem noch eine geringe Menge einer Säure, eine fettige Substanz, die bei der Auflösung des Balsams in Alkohol von 0,842 zurückbleibt, Spuren von Chlorcalcium und eine süfsliche Substanz.

Der Copaivabalsam dient zum Verfertigen von Durchzeichnenpapier,

Digitized by Google

zu Lackfirnissen und besonders findet er in der Medicin eine häufige Anwendung. Er kommt nicht selten verfälscht vor, jedoch sind die kleinen Abweichungen in Farbe, Consistenz, Geschmack, Geruch nicht immer Verfälschungen zuzuschreiben. Die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel sind fette Oele, vorzüglich Ricinusöl und Terpentin. Der letztere wird beim Erhitzen des Balsams durch den Geruch nach Terpentinöl erkannt; fette Oele bleiben beim Auflösen des Balsams in Alkohol von 90° ungelöst und sind auf diese Weise leicht zu erkennen. Das in Alkohol lösliche Ricinusöl lässt sich nachweisen, wenn man den Balsam an der Luft mit Wasser kocht. War er rein, so hinterlässt er ein Harz, das beim Erkalten brüchig wird, der mit fettem Oel verfälschte bleibt hingegen weich. Eine einfache Prüfung besteht darin, dass man ein bis zwei Tropfen Balsam auf ein Blatt Papier fallen lässt, welches man über glühende Kohle hält. Der reine Balsam hinterlässt einen durchsichtigen, harten Fleck; war er mit Ricinusöl verfälscht, so ist der Fleck weich und mit einem fetten Ring umgeben. *Sl.*

Copaivabalsamöl, *essence de copahou*. Es wird aus Copaivabalsam durch Destillation mit Wasser erhalten; das Oel trennt sich nur schwierig vom Balsam und es muss das Wasser 6 — 8mal über den Balsam abgezogen werden. Destillirt man den Balsam für sich, so geht nach Durand das Oel erst bei 260° — 275° über. Nach Ader kann man das Oel vom Balsam trennen, wenn man 100 Thle. davon mit gleichen Theilen Alkohol von 0,836 specif Gew. stark schüttelt, dann 37½ Thle. Kalilauge hinzufügt, schüttelt und mit 150 Thln. Wasser verdünnt, wo sich das Oel allmälig absondert. Es ist wasserklar, besitzt den Geruch des Balsams und einen scharfen Geschmack. Das specif. Gew. des frisch destillirten ist = 0,91, unter dem Einfluss der Luft steigt es auf 0,96. Bis zu — 30° abgekühlt, trübt es sich und lässt einige Krystalle fallen, die schwerer als Wasser sind. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 4 Thle. zu seiner Lösung. Kalium wird nicht darin oxydirt. Es verbindet sich mit Chlor und Jod, vom erstern wird es verdickt, vom letztern schwarzroth gefärbt. Von Salpetersäure wird es in ein eigenthümlich riechendes Harz verwandelt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure bilden damit Verbindungen. Blanchet, der dieses Oel gleichfalls untersuchte, erhielt es durch Destillation des Balsams mit Wasser, wobei 1 Thl. Oel und 32 Thle. Wasser übergingen, es wurde rectificirt und sodann durch Chlorcalcium entwässert. Es ist farblos, dünnflüssig, von aromatisch süfsem Geruch, ohne Wirkung auf Lackmus, hat ein specif. Gew. von 0,878, kocht bei 245° — 260° und wird dabei verändert, indem es dick wird und sich färbt; es bedarf 25 — 30 Thle. Alkohol von 0,85 specif. Gew. und 2½ Thle. wasserfreien Alkohol zur Lösung. Mischt sich in allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Aether, kaum mit der Hälfte seines Gewichts gewöhnlichem Aether. Auf Kalium ist es ohne Wirkung; mit Jod verbindet es sich ohne Verpuffung. Salpetersäure von 1,32 zersetzt es mit Hülfe der Wärme unter Bildung eines harzähnlichen Körpers; Schwefelsäure färbt es rothbraun. Unter Einwirkung des Sonnenlichts verbindet es sich mit Chlorgas unter heftiger Wärmeentwickelung, wobei es sich gelb, dann blau und zuletzt grün färbt. Die Analyse gab 88,46 Kohlenstoff und 11,54 Wasserstoff, woraus Blanchet die Formel $C_{10}H_{16}$ berechnete. Das Oel findet in neuerer

Digitized by Google

Zeit Anwendung in der Medicin. Ueber seine Verbindung mit Salzsäure s. Copaivyl. Das Copaivabalsamöl gehört zu denjenigen Körpern, welche man als Camphene zu bezeichnen pflegt (s. d. Art.). *Sl.*

Copaivaharz, Copaivasäure. Zusammensetzung nach H. Rose: $C_{40}H_{64}O_4$.

Dieses Harz kommt in dem Copaivabalsam mit einem flüchtigen Oel verbunden vor. Man erhält es, wenn man das Harz, das nach dem Abdestilliren des flüchtigen Oels vom Balsam zurückbleibt, mit kaltem Petroleum behandelt, wodurch das gelbe Harz unter Zurücklassung eines nicht weiter untersuchten braunen, schmierigen, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslichen Harzes (das Betaharz von Berzelius) aufgelöst wird. Beim Verdunsten des Petroleums bleibt es als eine gelbe, harte brüchige Masse, die noch schwach den Geruch des Balsams besitzt, zurück. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhält man es in Krystallen. Man kann es ohne Anwendung von Steinöl erhalten, wenn man das vom Oel befreite Harz in Alkohol löst und krystallisiren lässt. Nach Schweitzer erhält man es durch Auflösen des Balsams in kaustischem Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten schiefsen Krystalle dieses Harzes an, die man durch Waschen mit Aether und Krystallisiren aus Alkohol rein erhält. Es krystallisirt in ansehnlichen prismatischen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die weich sind und an der Luft undurchsichtig werden. Sie sind in Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, sowie in Schwefelkohlenstoff löslich. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure ist es ein wenig löslich, wird aber durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Salpetersäure wirkt darauf ein wie auf den Balsam selbst. Mit Basen bildet es salzartige Verbindungen. Seine Zusammensetzung ist der des Colophons und Camphors gleich; es besteht in 100 Thln. aus 79,26 Kohlenstoff, 10,15 Wasserstoff und 10,59 Sauerstoff. Man kann dieses Harz, das Berzelius Alphaharz nennt, als das Oxyd des Copaivabalsamöls, das nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt ist, betrachten (H. Rose). In den Verbindungen mit Salzbasen enthält das Harz die 4fache Menge des Sauerstoffs der Basen. Wegen seiner Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, hat man dieses Harz auch Copaivasäure genannt.

Fehling hat ein Harz untersucht, welches sich aus einem etwas trüben Balsam abgesetzt hatte und welches er durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten in prismatischen, in Aether und Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Krystallen erhielt, die nach der Formel $C_{40}H_{28}O_6$ zusammengesetzt waren. *Sl.*

Copaivasäure s. Copaivaharz.

Copaivén s. Copaivyl und Camphen.

Copaivilen s. Camphen Thl. II. S. 49.

Copaivyl, salzsaures. Zur Darstellung dieses Körpers bediente sich Blanchet des durch Destillation des Copaivabalsams ohne Wasser erhaltenen Oels. Es war gelbgrün, und von empyreumatischem Geruch. Sein Siedpunkt war bei 250°, im übrigen hatte es die Eigenschaften des durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oeles. Leitet man trocknes salzsaures Gas durch dieses Oel, das man vorher durch Chlorcalcium entwässerte, so färbt es sich unter Wärmeentwickelung braun, und man erhält ein krystallinisches Product, welches durch Pressen zwischen Löschpapier vom unveränderten Oele befreit, in Aether gelöst, durch

Digitized by Google

Alkohol von 0,85 wieder gefällt und mit demselben Alkohol gewaschen wird. Das so erhaltene salzsaure Copaivyl hat das Ansehen des chlorsauren Kalis; es ist geruchlos, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in warmem Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Es schmilzt leicht, bei 185° kocht es und erstarrt bei 54°. Es ist nicht sublimirbar; in Weingeist gelöst wird es durch salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul zerlegt. Salpetersäure hat keine Wirkung darauf in der Kälte, beim Erwärmen entwickelt sich daraus Stickgas. Rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löst es aber in der Wärme auf; bei weiterem Erhitzen wird Salzsäure ausgetrieben und beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch ab. Es besteht in 100 Thln. aus 57,97 Kohlenstoff, 8,51 Wasserstoff und 33,52 Chlor, was der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2$ entspricht und wonach es dieselbe Zusammensetzung wie der Citronölcamphor hat (*Blanchet, Annal. d. Pharm. u. Chem. VII.* 158). Soubeiran und Capitaine, welche diesen Körper ebenfalls untersuchten und welche die Analyse von Blanchet bestätigten, nannten ihn salzsaures Copaiven. Das Radical dieser Verbindung konnten sie nicht isoliren, da es bei der zur Zersetzung derselben nöthigen Temperatur selbst zersetzt wird. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung, die sich gebildet hatte, hielt von der festen Verbindung aufgelöst und konnte nicht isolirt werden. Wird die letztere mit Schwefelblei destillirt, so erhält man nach Blanchet ein übelriechendes knoblauchähnlich riechendes Product. *St.*

Copal. — (Gummi Copal, Resina Copal, *Résine Copal*). Dieses Harz leitete man gewöhnlich von *Rhus copallinum* ab. Nach neueren Nachrichten von v. Martius und Heine soll es von mehren Arten *Hymenaea*, vorzüglich *H. Courbaril*, die in Amerika wächst, *Trachylobium* und *Vouapa* kommen, nach Perrotet von *Hymenaea verrucosa*, einem in Madagascar und Indien einheimischen Baume. Es ist wahrscheinlich, dass es von den Bäumen kommt, die auch Anime- und Dammar-Harz liefern, und nur durch die Einwirkung von Luft und Wasser etwas verändert ist. Er hat viel Analoges mit dem Bernstein. Man unterscheidet im Handel gewöhnlich zwei Arten, ostindischen und westindischen. Eine andere Art, die von *Sierra Leone* kommt, wird in Guinea, besonders in der Nähe der Flüsse aus dem Sand ausgegraben und kommt in Stücken von der Gröfse einer kleinen Kartoffel (Kugelcopal) mit rauher thoniger Oberfläche ebenfalls als ostindischer Copal in den Handel. Die ersteren Arten kommen in meistens flachen, aufsen rauhen Stücken von verschiedener Gröfse und Form vor.

Der Copal ist ein blassgelbes, durchsichtiges, bis bräunlich gelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz (jedoch weniger hart und zähe als der Bernstein) von muschligem Bruch. Er hat ein spec. Gew. von 1,045 bis 1,139, ist geruch- und geschmacklos, lässt sich ohne Zersetzung nicht schmelzen und liefert durch trockne Destillation keine Bernsteinsäure. Er giebt beim Schmelzen und Kochen ein flüchtiges Oel und Wasser ab. Im natürlichen Zustande wird er von absolutem Alkohol sehr wenig aufgelöst, seine Löslichkeit wird jedoch vermehrt, wenn er gepulvert mehre Wochen der Luft ausgesetzt wird, wobei er eine Oxydation erfährt, die durch die Wärme beschleunigt wird und welche der Güte des Copals in Betreff seiner Anwendung zu Firnissen nicht zu schaden scheint. Nach Filhol oxydirt sich der mit Wasser zerriebene

Copal schneller. Ein Zusatz von Camphor vermehrt gleichfalls die Löslichkeit des Copals. In Aether schwillt der Copal stark auf und ist dann vollständig darin löslich. Die erhitzte aufgequollene Masse löst sich leicht in heifsem Alkohol, den man in kleinen Mengen zusetzen muss, da bei Zusatz von kaltem Alkohol oder von grofser Menge heifsem auf einmal der aufgequollene Copal gerinnt und unlöslich wird (s. Copalfirniss). Rosmarinöl löst ihn ziemlich leicht auf, weniger Terpentinöl, Steinöl und Schwefelkohlenstoff. Die Copalsorten verhalten sich überhaupt oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Copal auf. In ätzenden Alkalien löst er sich in der Wärme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs leicht auf; in wässrigem Aetzkali scheidet er sich in der Wärme in zwei Harze, von denen das eine in der Kälte gelöst bleibt, das andere trüb und gallertartig wird. Befeuchtet man nach Berzelius Copalpulver mit Aetzammoniak in verschlossenen Gefäfsen, so schwillt es zu einer gelatinösen Masse auf, die sich in Alkohol, den man unter Erwärmen nach und nach in kleinen Portionen zusetzt, auflöst. Der indische Copal bleibt nach Filhol bei dieser Behandlung pulverig und wird erst bei Zusatz von Alkohol, der ein Harz daraus löst, gelatinös, dasselbe findet bei Anwendung von Kali statt; die Gallerte wird von mehr Alkohol nicht aufgelöst. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali erweicht der Copal, ohne sich aufzulösen; der durch Schmelzen veränderte löst sich in Alkohol und Terpentinöl. Nach Filhol löst sich der indische Copal weder in Schwefelsäure noch in Alkohol oder den ätherischen Oelen, wenn er nicht vorher durch Oxydation durch Liegen an der Luft, oder durch die Einwirkung der Wärme eine Veränderung erfahren hat. Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung.

Der Copal ist von Gay-Lussac und Thénard analysirt worden, er enthält nach ihnen 76,82 Kohlenstoff, 12,55 Wasserstoff, 10,63 Sauerstoff. Filhol hat in neuerer Zeit mehre Copalsorten analysirt und dafür folgende Resultate erhalten.

	Harter Copal von Calcutta.	von daher in weifsen flachen Stücken.		von Bombay.	von Madagascar.
Kohlenstoff	80,66	80,34	80,29	79,70	79,80
Wasserstoff	10,57	10,32	10,52	9,90	10,78
Sauerstoff	8,77	9,14	9,19	10,40	9,42

Die verschiedenen Arten von Calcutta und der Copal von Bombay haben hiernach sehr nahe dieselbe Zusammensetzung. Die Analysen des durch Liegen in einer Trockenstube oxydirten pulverisirten Copals von Calcutta gab 77,05 — 77,34 Kohlenstoff, 10,06 — 10,11 Wasserstoff und 12,89 — 12,55 Sauerstoff und eine andere indische Sorte 71,42 — 71,34 Kohlenstoff, 9,24 — 9,22 Wasserstoff und 19,54 — 19,41 Sauerstoff (*Journ. d. Ph. et. Chim. 3me Série. T. I.* 303).

Unverdorben hat den afrikanischen Copal durch Erschöpfen des Copals mit 67 procentigem Alkohol, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Behandeln des Rückstandes mit einer Lösung von Kali in 77 procentigem Weingeist, und Ausziehen der zurückgebliebenen Verbindung von Harz und Kali mit 25 procentigem Alkohol in 5 verschiedene Harze zerlegt (*Schw. Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXIX.* 1830. *S.* 460). Nach einem Verfahren, das im Wesentlichen mit dem von Un-

Digitized by Google

verdorben übereinstimmt, schied Filhol ebenfalls 5 verschiedene Harze aus dem indischen Copal.

Er fand, dass mehre von diesen Harzen bei der Oxydation in einander übergehen, so dass sie als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals zu betrachten sind.

Die Analyse gab für das
Alphaharz 76,76 — 76,94 Kohlenstoff, 10,12 — 10,24 Wasserstoff, 12,82 — 12,13 Sauerstoff;
Betaharz 76,04 — 76,85 Kohlenstoff, 10,03 — 10,08 Wasserstoff, 13,07 — 12,93 Sauerstoff;
Gammaharz 80,53 — 80,70 Kohlenstoff, 10,43 — 10,66 Wasserstoff, 8,87 — 8,77 Sauerstoff;
Epsilonharz 81,16 — 81,68 Kohlenstoff, 10,54 — 10,43 Wasserstoff, 8,30 — 7,89 Sauerstoff.

Das Deltaharz hat er nicht analysirt. Für das Alphaharz berechnete er aus der Bleiverbindung die Formel $C_{80}H_{62}O_5$; der Zusammensetzung des Epsilonharzes entspricht die Formel $C_{80}H_{62}O_5$. (*Journ. d. Pharm. et de Chim. 3me Série. T. I.* 540.) *Sl.*

Copalfirniss. Zur Darstellung von Firniss wird der Copal gepulvert und bei gelinder Wärme auf dem Ofen getrocknet, wodurch er einen Antheil Wasser verliert. Er ist dann löslich in 96 procentigem, noch leichter in absolutem Alkohol und Terpentinöl. Wird letzteren Camphor oder Ammoniak zugesetzt, so lösen sie den Copal leichter, aber der Firniss trocknet schlecht an der Luft. Dagegen wird die Auflösung des zerriebenen Copals sehr befördert, wenn er mit Glaspulver oder geschlämmter, stark getrockneter Kreide oder Kohlenpulver gemengt wird. Auch soll die Auflösung des Copals besser von Statten gehen, wenn derselbe in Gaze eingebunden in dem Dampf von 96% Alkohol, der nicht bis zum Sieden erhitzt wird, oder im Dampf von siedendem Terpentinöl aufgehängt wird. Copal, den man in Aether zu einer syrupdicken Masse aufschwellen lässt und dann bis zum anfangenden Kochen erhitzt, löst sich bei Zusatz von kleinen Mengen erhitzten Alkohols allmählig auf. Wird der Alkohol in gröfserer Menge oder kalt zugesetzt, so gerinnt der Copal und wird unlöslich. Zur Auflösung des Copals in Terpentinöl wird er, in erbsengrofse Stücke zerschlagen, in einer Glasflasche über Kohlenfeuer vorsichtig erhitzt, so dass er schmilzt ohne braun zu seyn. Man setzt dann Terpentinöl, vorher so weit erhitzt, dass man es kaum in der Hand halten kann, in kleinen Antheilen hinzu, wo bei richtig getroffner Hitze der Copal sich schnell zu einem fast farblosen Firniss auflöst. Im Gegentheil coagulirt er und bleibt ungelöst. Fetten Copalfirniss für Holz erhält man, indem Copal mit Bernstein zusammengeschmolzen, in Terpentinöl aufgeweicht und dann mit ungekochtem, geklärten Oel vermischt wird. Endlich giebt Berzelius noch eine Darstellungsweise des alkoholischen Firnisses für Gegenstände, welchen das Trocknen in der Wärme und die Gegenwart von Ammoniak nicht nachtheilig ist. Copal wird mit starkem Ammoniak digerirt, darin es zu einer klaren Gallerte aufschwillt, die sich beim allmähligen Zusatz von Alkohol zu einem wasserklaren Firniss auflöst. Beim Aufstreichen bildet derselbe einen undurchsichtigen weifsen Ueberzug, der beim Erwärmen klar und glänzend wird. *S.*

Digitized by Google

Coprolithen sind die Excremente urweltlicher Thiere, welche vor allen im Lias in unermesslicher Menge vorkommen und deren Natur, welche früher mehrfach unrichtig gedeutet worden, zuerst Buckland genauer erkannt hat. Wollaston fand in den Coprolithen aus der Höhle von Kirkdale phosphorsauren und kohlensauren Kalk nebst etwas phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Neuerlich untersuchten W. Gregory und R. Walker einen Coprolith aus dem Thoneisenstein von Burdiehouse, welcher Schwefelkies eingesprengt enthielt (*a*), so wie einen andern aus Fifeshire (*b*), während A. Connell 2 Coprolithen aus dem Kalkstein von Burdiehouse (*c* und *d*) analysirte.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Phosphors. Kalk	9,576	63,596	85,08	83,31
Kohlens. Kalk	61,000	24,255	10,78	15,11
Kohlens. Talkerde	13,568	2,888	—	—
Eisenoxyd	6,400	Spuren	—	—
Kieselsäure			0,34	0,29
Organ. Materie	4,134	3,380 Bitum.	3,95	1,47
Wasser	5,332	3,328 Stoff		
	100,010		100,15	100,18

Auch Fluorcalcium, Manganoxyd und phosphorsaure Talkerde fanden sich in geringer Menge vor.

Augenscheinlich nähert sich die Zusammensetzung dieser Substanzen sehr derjenigen der Knochen, was deren unorganische Bestandtheile anbetrifft, so dass in ihnen sich nur diese Bestandtheile der ursprünglichen Excremente erhalten haben, wenngleich sie schon bei ihrer Entstehung zum gröfsten Theil daraus bestanden haben dürften. *R.*

Cordierit, auch Dichroit, Jolith, Peliom, Fahlunit genannt, ein in Formen des 2- und 2gliedrigen Systems krystallisirendes Mineral, dessen Härte zwischen Quarz und Topas fällt, und dessen specif. Gew. = 2,5 bis 2,6 ist. Es ist durchsichtig bis durchscheinend und im Allgemeinen von blauer Farbe, jedoch mit einem ausgezeichneten Dichroismus begabt, insofern es, senkrecht auf die Hauptaxe gesehen, gelb erscheint. Es kommt in Granit eingewachsen (Finnland, Baiern) oder in Geschieben vor (Ceylon).

Die Zusammensetzung des Cordierits wechselt in den verschiedenen Abänderungen etwas, besonders in Betreff der Talkerde und des Eisenoxyduls, doch lässt sie sich nach den vorhandenen Analysen durch $3(3\,MgO\,.\,2\,SiO_3) + 8\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3)$ bezeichnen. *R.*

Corianderöl. — Die Samen von *Coriandrum sativum* enthalten nach Trommsdorff 0,47 Proc. eines farblosen, dünnflüssigen, gewürzhaft riechenden und schmeckenden ätherischen Oels, von 0,759 specif. Gew. Es ist löslich in Alkohol und Aether, wird durch Salpetersäure in eine grüne, harzige Masse verwandelt, von Schwefelsäure mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst. Mit Jod fulminirt es. *Wl.*

Coriarin. — Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* sollen nach Peschier (*Trommsd. Journ. Bd.* 16. *S.* 57) eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz enthalten, deren Existenz durch Nees v. Esenbeck zweifelhaft gemacht wurde. *Wl.*

Digitized by Google

Cornin. Bitterer krystallinischer Stoff aus der Wurzelrinde von *Cornus florida*.

Geiger stellte diesen Stoff dar, indem er die gepulverte Rinde durch Verdrängung mit Wasser erschöpfte und die stark braunroth gefärbte, sehr bitter und adstringirend schmeckende Flüssigkeit mit feuchtem Bleioxydhydrat versetzte; die jetzt nur noch blassgelb gefärbte, rein bitter schmeckende Flüssigkeit wurde zu Extract verdampft und dieses mit absolutem Alkohol behandelt, welcher, mit Hinterlassung von braun gefärbtem Gummi, eine trübe Lösung gab, woraus durch Zusatz von Aether ein Theil des Trübenden abgeschieden werden konnte. Die davon getrennte, noch gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas kohlensaurem Bleioxyd digerirt, worauf sie nach dem Filtriren völlig farblos erschien und bis auf einen geringen Rückstand destillirt wurde. Der Rückstand war eine trübe, dickliche, wenig gefärbte Flüssigkeit mit einigen dunkelfarbigen, auf der Oberfläche schwimmenden, balsamartigen Trüpfchen vermengt und von höchst bitterm Geschmack. Beim freiwilligen Verdunsten entstanden darin nach 12 Stunden sternförmige Gruppen von zarten, atlasglänzenden Kryställchen, und nach einigen Tagen hatte sich die ganze Masse in Krystallhäutchen verwandelt, die jedoch etwas bräunlich gefärbt waren.

Das Cornin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Seine Auflösung wird von Alkalien, Gallustinctur, Eisen-, Baryt- und neutralen Blei-Salzen nicht gefällt. Basisch essigsaures Blei und Silberlösung erzeugen damit Niederschläge. Die Auflösung, aus welcher das Cornin krystallisirt, reagirt sauer, was jedoch vielleicht von einer Spur der durch die Oxydation des Alkohols oder Aethers gebildeten Essigsäure herrührte. Jedenfalls besitzt das Cornin nicht die Eigenschaften einer organischen Base. Durch Pflanzen- und Thierkohle wird es den Auflösungen theilweise entzogen, so dass diese nicht zur Entfärbung seiner Lösungen angewendet werden können.

Die Zusammensetzung des Cornins ist nicht untersucht. Beim Erhitzen desselben in einer Glasröhre zeigten sich an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten, Glasstabe Spuren von weifsen Nebeln, ohne dass übrigens durch den Geruch eine Ammoniakbildung wahrnehmbar war.

Cornin hatte Carpenter früher eine vermeintliche, in derselben Wurzelrinde enthaltene Salzbase genannt, deren Nichtexistenz Geiger nachgewiesen und deren Namen er dem oben beschriebenen bittern Stoffe beigelegt hat. *S.*

Cornus florida. Die in Nordamerika als Fiebermittel häufig angewendete Wurzelrinde dieses Baumes enthält nach der Analyse von Geiger: einen krystallinischen Bitterstoff, von ihm Cornin genannt, eisenbläuenden Gerbstoff; eine indifferente, krystallinische, harzähnliche Substanz; Gummi; ein wenig Stärkemehl; einen mangan- und eisenhaltigen Farbstoff; Salze von Kalk und Magnesia mit Kleesäure und vielleicht auch Apfelsäure und Phosphorsäure (?). *S.*

Corticin nennt Braconnot eine von ihm in der Espenrinde aufgefundene, geschmack- und geruchlose, in kochendem Wasser erweichende, in Alkohol und Essigsäure auflösliche Substanz. Die letztere Auflösung wird durch Wasser und Schwefelsäure niedergeschlagen (*Arch. d. Pharm. Bd.* 36. *S.* 231). *Wl.*

Corund, ein Mineral, welches von verschiedener Farbe und Klarheit vorkommt, farblos, grau, roth und blau. Die undurchsichtigen, meist grünlich grauen Abänderungen werden vorzugsweise Corund genannt, die klaren rothen bilden den Rubin, die klaren blauen den Saphir, welche beide letzteren bekanntlich zu den kostbarsten Edelsteinen gehören. Diese drei Varietäten sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen identisch, sie sind reine krystallisirte Thonerde. Ihre Formen gehören einem scharfwinkligen rhomboëdrischen Krystallsystem an, welches mit dem des analog zusammengesetzten Eisenglanzes fast überein kommt und durch dihexaëdrische Ausbildung seiner 3- und 3 Kantner in das sechsgliedrige System übergeht. — Der ächte Smirgel, welcher zum Schleifen und Poliren harter Steine dient, ist ein derber Corund von körniger Zusammensetzung. Der Corund ist nächst dem Diamant das härteste Mineral. Sein specif. Gew. ist 3,9 bis 4,0. Er ist nur im Sauerstoffgasgebläse schmelzbar; er wird von keiner Säure angegriffen; am besten und leichtesten löst man ihn, nach dem Pulvern im Stahlmörser, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf (H. Rose).

Der Corund findet sich im Granit, Glimmerschiefer, Dolomit, selbst in Basalten, und, von seiner ursprünglichen Lagerstätte entfernt, als Geschiebe, was besonders vom Rubin und Saphir gilt. *R.*

Corydalin. — Von Wackenroder in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *fabacea* entdeckte organische Salzbase.

Zusammensetzung s. d. Art. Basen, organische Bd. I. S. 709.

Formel: ?

Man erhält das Corydalin, indem man die getrockneten und gröblich gepulverten Wurzeln mehre Tage mit Wasser macerirt und den dunkelrothen, schwach sauer reagirenden Auszug, nach dem Filtriren, mit einem Alkali versetzt, bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch es als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Uebersättigen des Auszugs mit einem Alkali, wird noch mehr Corydalin erhalten, welches aber schwerer zu reinigen ist. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Corydalin gelöst wird, während beigemengtes grünes Harz zurückbleibt. Beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit einem Alkali, wird anfangs noch etwas von einer gefärbten Materie gefällt, die man abfiltrirt; auf weitern Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an.

Nach Winkler erhält man das Corydalin am besten durch Zerstofsen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizucker gefällt und filtrirt. Mit Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit und nachher mittelst Ammoniak das Corydalin nieder. Nach dem Trocknen löst man es in 12 — 16 Thln. Alkohol von 80 Proc., digerirt mit Blutkohle, filtrirt heifs und verdunstet in gelinder Wärme zur Krystallisation. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Im trockenen Zustande bildet das Corydalin leichte, nicht zusammenhängende, graulich weifse Massen, welche stark abfärben. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in starkem Alkohol. Aus der heifs gesät-

Digitized by Google

tigten Auflösung krystallisirt es in Prismen, beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich schuppig ab. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Im Sonnenlicht wird es dunkler und grünlich. Schon unter 100° schmilzt es zu einer krystallinisch erstarrenden Masse. Auch in Aether ist es löslich, in kaltem Wasser sehr wenig, mehr in heifsem. In alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas leichter löslich, als in Wasser, weshalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu grofsen Ueberschuss vermeiden muss.

Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich damit intensiv roth; von Galläpfeltinctur wird es gefällt. Seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt nicht, bildet aber mit Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz (Winkler). Mit Essigsäure bildet es ein krystallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Verdünnte Schwefelsäure giebt mit überschüssigem Corydalin eine krystallinische, bei Ueberschuss an Säure eine gummiartige, sehr leicht lösliche Masse. *Wl.*

Cotunnit ist ein seltenes, im Krater des Vesuvs gefundenes Mineral in nadel- und haarförmigen Massen von weifser Farbe und starkem Glanze, welches reines Chlorblei ($PbCl_2$) zu seyn scheint. *R.*

Coumarin, Cumarin, Tonka-Camphor, Stearopten der Tonkabohnen; von Dipterix (Coumarouna Aubl.) odorata Wild. — Formel: $C_{18}H_{14}O_4$ (Delalande).

Das Coumarin wurde zuerst von Vogel beobachtet, aber für Benzoësäure gehalten; Guibourt zeigte, dass es eine eigenthümliche Substanz sey, die von Fontana und Guillemette auch in dem Steinklee (Melilotus officinalis) aufgefunden wurde.

Aus den gepulverten Tonkabohnen erhält man das Coumarin, nach Boullay und Boutron-Charlard, indem man sie mit Aether auszieht, den Auszug verdampft und das neben Fett zurückbleibende Coumarin in Weingeist von 84 Proc. auflöst. Die beim Verdampfen der Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. — Das wässrige Destillat der Bohnen setzt nach 24 Stunden ebenfalls Krystalle von Coumarin ab.

Guillemette stellte das Coumarin aus den getrockneten, blühenden Spitzen des Steinklees dar, indem er sie in einem Verdrängungsapparate mit Alkohol von 88 Proc. extrahirte, den Alkohol von der Tinctur abdestillirte und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überliefs, wo sich zuerst auf der Oberfläche eine fettige, halbfeste Materie abscheidet, nach deren sorgfältigem Hinwegnehmen und Verdunsten im Wasserbade sich nadelförmige Krystalle von Coumarin absetzen, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren farblos werden (*Ann. d. Pharm. Bd. XIV. S.* 324).

Das Coumarin bildet weifse, glänzende, vierseitige, zweiflächig zugespitzte Nadeln und Säulen, von gewürzhaftem, angenehmem Geruch und reizendem, erwärmendem Geschmack. Es ist hart, im Bruche glatt, schwerer als Wasser, schmilzt bei 50° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist unverändert sublimirbar; der Dampf entzündet sich leicht an flammenden Körpern und verbrennt mit weifser Flamme. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich, nach Buchner in 400 Thln. von 15° und in 45 Thln. von 100°; Alkohol und Aether lösen es leicht auf, ebenso fette und flüchtige Oele. (*Journ. d. Pharm.*

Digitized by Google

Bd. XI. S. 480.) Nach Delalande erzeugt sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf Coumarin salicylsaures Kali; Salpetersäure zersetzt es in Pikrinsalpetersäure (*Ann. d. Chim. et de Phys. T. LXXII. S.* 163). *Wl.*

Courbarilöl. — In dem Courbarilharz enthalten, woraus es durch Destillation gewonnen wird. Es ist farblos, riecht stark, nicht unangenehm, schmeckt brennend, löst sich in Weingeist und färbt sich mit Schwefelsäure dunkelgelb. (Paoli in *Brugn. Giorn.* 16. 326. u. *Gmel. theor. Chem. Bd. II. S.* 388.) *Wl.*

Couzeranit hat man ein Mineral von Vicdessos in den Pyrenäen genannt, dessen Farbe graulich schwarz, das specif. Gew. = 2,69 ist, und welches eine dem Labrador verwandte Mischung hat, die sich vielleicht durch $(CaO, MgO, KO, NaO) . SiO_3 + 2 (Al_2O_3 SiO_3)$ ausdrücken lässt. *R.*

Cremor tartari s. Weinsteinrahm.

Cremor tartari solubilis s. Boraxweinstein.

Cremser Weifs s. Bleiweifs.

Crichtonit ist ein seltenes, zu Oisans im Dauphiné vorkommendes Mineral in rhomboëdrischen Formen, und von schwarzer Farbe, über dessen chemische Natur noch Zweifel herrschen, insofern Wollaston darin Zirkonerde angiebt, und Drappiez es als ein Silicat von Zirkonerde und Thonerde erkannte, während Berzelius darin die Bestandtheile des Titaneisens fand. Gewiss wurden verschiedene Substanzen untersucht. *R.*

Croconsäure s. Krokonsäure.

Crocus Antimonii s. Antimonsafran Thl. I. S. 434.

Crocus Martis s. Eisensafran.

Crocus Metallorum s. Metallsafran.

Cronstedtit ist ein zu Przibram in Böhmen und auch in Cornwall vorkommendes, seltener krystallisirtes schwarzes Eisensilicat, gewöhnlich von stänglicher oder faseriger Textur, dessen specif. Gew. = 3,348 ist. Seine Zusammensetzung wird durch $(3 FeO, MnO, MgO) . SiO_3 + Fe_2O_3 . 3$ aq. bezeichnet. *R.*

Crotonin. — Von Brandes in den Samen von *Croton tiglium* aufgefundene, jedoch noch zweifelhafte organische Salzbase. — Zu seiner Darstellung zieht man die Samen mit Alkohol aus, destillirt den gröfsten Theil desselben von dem Auszug ab, setzt mehr Wasser zu und digerirt die Flüssigkeit mit Magnesia. Den Niederschlag behandelt man mit Alkohol in der Wärme und filtrirt, wo sich beim Erkalten der alkalisch reagirenden Lösung das Crotonin absetzt. Man soll es auch durch Kochen von Crotonöl mit Magnesia und Wasser und Ausziehen des gebildeten Bodensatzes mit heifsem Alkohol erhalten. — Das Crotonin bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse. Es schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol ist es löslich; diese Auflösung reagirt alkalisch, beim Erkalten scheidet sich das meiste Crotonin daraus ab. Mit Schwefel- und Phosphorsäure bildet es krystallisirbare Salze. (*Arch. d. Pharm. Bd. IV. S.* 186.) *Wl.*

Digitized by Google

Crotonsäure, Jatrophasäure, *acide jatrophique.*

Entdeckt von Pelletier und Caventou in den Samen von Croton Tiglium.

Zur Gewinnung der Crotonsäure wird das in den Samen von Croton tiglium enthaltene fette Oel mit Kalilauge verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt und die wässrige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen. Man erhält so eine Auflösung der festen, äufserst flüchtigen Säure. Sie besitzt einen durchdringenden, Augen und Nase heftig reizenden Geruch, röthet Lackmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äufsert giftige Wirkungen. — Das Crotonöl enthält freie Crotonsäure.

Man kann auch zur Darstellung dieser Säure, nach Buchner und v. Valta, die zerstofsenen Samen geradezu mit Kali verseifen, und aus dieser Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure in schwachem Ueberschuss und Destillation, wässrige Crotonsäure erhalten. Die Zusammensetzung der Crotonsäure ist unbekannt. *J. L.*

Crotonsaure Salze, *jatrophates.* — Sie sind geruchlos; das Barytsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Crotonsaures Kali krystallisirt in rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Prismen; es ist in Alkohol schwer löslich. — Crotonsaure Magnesia ist im Wasser sehr schwer löslich, körnig, krystallinisch.

Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden von den löslichen crotonsauren Alkalien gefällt. *J. L.*

Cryolith s. Kryolith.

Cubeben (*Cubebae; Piper caudatum*). Die nicht völlig reifen Früchte von Piper Cubeba sind getrocknet rundliche, schwarzgraue, kurzgestielte Beeren, von der Gröfse des Pfeffers, deren dünne Haut einen harten, weifsen, öligen Samen einschliefst. Geschmack und Geruch bitter, scharf pfefferartig, gewürzhaft. Nach der Analyse von Monheim enthalten sie: grünes flüchtiges Oel 2,5, gelbes flüchtiges Oel 1,0, Cubebin 6,0, balsamisches Harz 1,5, wachsartigen Stoff 3,0, Extractivstoff 6,0, Chlornatrium 1,5, Holzfaser 64,0. Sie werden in der Heilkunde angewendet. *S.*

Cubebēn, isomere Modification des Cubebenöls s. Camphen.

Cubebencamphor s. Cubebenöl.

Cubebenöl, *essence de cubèbes.* Zur Camphengruppe gehörendes ätherisches Oel. Ueber Zusammensetzung und chemischen Charakter desselben s. Camphen.

Die Cubeben liefern mit Wasser destillirt 6 bis 7 Proc. eines gewürzhaft riechenden, schwach aromatisch schmeckenden Oeles, welches ziemlich dickflüssig ist. Es hat ein specif. Gew. von 0,929 und sein Siedpunkt liegt bei 250° bis 260°. Es kann für sich ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Das Cubebenöl scheidet gewöhnlich bald nach der Bereitung ein Stearopten ab, welches in rhomboëdrischen Krystallen anschiefst. Dasselbe riecht schwach nach Cubeben, schmeckt camphorartig, kühlend, hat ein spec. Gew. von 0,926, schmilzt bei 68°, sublimirt später und siedet bei 150° bis 155° unter theilweiser Zersetzung; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten nnd flüchtigen Oelen. Nach der Analyse von Blanchet und Sell enthält das-

Digitized by

selbe 81,78 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 6,68 Sauerstoff, woraus sie die Formel $C_{16}H_{28}O$ ableiten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung dieses Stearoptens richtiger durch die Formel $C_{15}H_{26}O = 3\ (C_5H_8) + H_2O$ ausgedrückt wird, wonach dasselbe ein Camphenhydrat wäre. Die aus der letztern Formel berechnete procentische Zusammensetzung ist: C 81,38, H 11,54, Q 7,08. Das Cubebenölstearopten ist auch Cubebencamphor und mitunter wohl auch Cubebin genannt worden. *S.*

Cubebin. — Von Capitaine und Soubeiran in dem Cubebenpfeffer (*Piper Cubeba*) entdeckt. Formel: $C_{34}H_{34}O_{10}$.

Zusammensetzung (Capitaine und Soubeiran):

	Berechnet.	Gefunden.	
34 At. Kohlenstoff	68,19	67,95	67,68
34 » Wasserstoff	5,56	5,80	5,48
10 » Sauerstoff	26,25	26,25	26,84
	100,00	100,00	100,00

Man zieht das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark mit Alkohol aus, löst das alkoholische Extract in wässrigem Aetzkali auf, wäscht das niedergefallene Cubebin mit Wasser und reinigt es durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol.

Das Cubebin ist weifs, geschmack- und geruchlos, in kleinen, gruppenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt; es zersetzt sich, bevor es schmilzt, verliert bei 200° nichts an Gewicht; in Wasser und kaltem Alkohol ist es kaum löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 12° — 1,31, Alkohol von 82° löst 0,70 Cubebin auf; in der Siedhitze nimmt der Alkohol so viel auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Aether löst bei 12°, 3,75 Proc. auf, beim Erwärmen noch mehr. Das Cubebin ist auch löslich in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Es scheint keine Verbindungen mit Metalloxyden einzugehen, weshalb sein Atomgewicht noch zweifelhaft ist.

Die von Monheim unter diesem Namen beschriebene, durch Ausziehen der bereits mit Aether behandelten Cubeben mittelst siedenden Alkohols erhaltene gelbgrüne, weiche, harzartige Materie, verdient diesen Namen nicht, da sie offenbar ein Gemenge verschiedener Stoffe ist. *Wl.*

Cuboit und Cuboicit syn. mit Analcim.

Cudbear nennt man in England eine mit dem deutschen Persio übereinkommende und auch auf gleiche Weise aus *Lecanora tartarea* und *Parmelia omphalodes* dargestellte Farbe. Die Flechte wird in flachen Gefäfsen einige Zeit mit flüssigem Ammoniak in Berührung gelassen, bis sich die Purpurfarbe gehörig entwickelt hat, und alsdann das Ganze an der Luft eingetrocknet und zu Pulver zerrieben. Die Fabrikation des Cudbear wurde zuerst 1777 in Leith von Cuthbert Gordon (woher der Name) betrieben, gegenwärtig aber vorzugsweise von Ch. Macintosh in Glasgow, wohin die Flechten von Schweden, Norwegen und auch Sardinien gebracht werden. *Wl.*

Culilabanöl. — Aetherisches Oel der Rinde von *Laurus Culilaban.* — Es ist schwerer als Wasser, farblos, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl, liefert mit rauchender Salpetersäure unter Erhitzung eine car-

moisinrothe Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein ziegelrothes Harz gefällt wird (Schlofs, in *Gmel. theor. Chem. II.* 391). *Wl.*

Cumarin s. Coumarin.

Cumén. — Zersetzungsproduct der Cuminsäure mittelst Aetzbaryt. — Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel: $C_{18}H_{24}$. Specifisches Gewicht des Dampfs = 4,12. Unterwirft man ein inniges Gemenge von 1 Thl. krystallisirter Cuminsäure und 2 Thln. Aetzbaryt der trockenen Destillation, so erhält man in der Vorlage eine völlig farblose Flüssigkeit; als Rückstand bleibt, ohne Schwärzung, kohlensaurer Baryt, gemengt mit überschüssigem Aetzbaryt. Zu einer Operation nimmt man am besten 6 Grm. Cuminsäure.

Das Cumen ist farblos, von angenehmem, dem Benzin ähnlichem Geruch; es bricht das Licht stark, ist ohne Zersetzung destillirbar und siedet constant bei 144°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Holzgeist und ätherischen Oelen. Durch Kali wird es nicht zersetzt; Salpetersäure bildet damit beim Erhitzen ein Oel, welches schwerer als Wasser ist; bei längerm Sieden mit ganz concentrirter Salpetersäure erhält man eine eigenthümliche, krystallinische Säure, die sich leicht in Aetzkali löst und daraus durch stärkere Säuren wieder fällbar ist. Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Cumen die Cumenschwefelsäure.

Die Bildung des Cumens aus der Cuminsäure entspricht ganz der des Benzols aus der Benzoesäure. Aus 1 At. Cuminsäurehydrat treten bei Einwirkung des Baryts die Elemente von 2 At. Kohlensäure aus: $C_{20}H_{24}O_4 = C_{18}H_{24} + C_2O_4$. (*Ann. der Chem. und Pharm. Bd.* 38. *S.* 88.) *Wl.*

Cumenschwefelsäure. — Von Gerhardt und Cahours entdeckt. Formel der Säure in dem Barytsalz: $C_{18}H_{22}O_5S_2$.

Die Cumenschwefelsäure entsteht, wenn man 1 Thl. Cumen mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure so lange in Berührung lässt, bis eine vollständige Auflösung erfolgt ist. Die dunkelbraune Auflösung wird mit dem vierfachen Vol. Wasser vermischt, wo sie farblos wird, und in gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und verdampft. Es bilden sich schöne, perlmutterglänzende Blätter von cumenschwefelsaurem Baryt, $C_{18}H_{22}O_5S_2$, BaO.

Die cumenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser löslich; eine Auflösung von cumenschwefelsaurem Baryt wird durch Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, Quecksilber- und Kupferchlorid nicht gefällt.

Bei der Bildung der Cumenschwefelsäure treten von 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Cumen die Elemente von 1 At. Wasser aus: $C_{18}H_{24} + S_2O_6 = C_{18}H_{22}O_5S_2 + H_2O$.

Das Cumen und die Cumenschwefelsäure haben gleiche Zusammensetzung mit dem von Pelletier und Walter in den Destillationsproducten der Harze entdeckten Retinyl und der daraus entstehenden Retinylschwefelsäure. (*Ann. der Chem. und Pharm. Bd.* 38. *S.* 92.) *Wl.*

Cuminol, Cumylwasserstoff. — Sauerstoffhaltiger Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (von *Cuminum Cyminum*).

Formel: $C_{20}H_{24}O_2 = CmH_x$

Digitized by Google

Zusammensetzung (Gerhardt und Cahours):

		in 100 Thln.
20 At. Kohlenstoff . . .	1517,1 . . .	81,26
24 » Wasserstoff . . .	150,0 . . .	8,03
2 » Sauerstoff	200,0 . . .	10,71
1 At. Cuminol . . . =	1867,1 . .	100,00.

Das Cuminol ist in dem Römisch-Kümmelöl neben Cymen enthalten und wird davon durch Destillation in einem Oelbade bei 200° getrennt. Das bei 165° siedende Cymen geht, nebst viel Cuminol, in die Vorlage über; der Rückstand besteht, bei vorsichtig geleiteter Destillation, nur aus Cuminol. Es wird zur weitern Reinigung rasch in einem Strom von kohlensaurem Gas noch einmal destillirt und in einer gut verschliefsbaren Flasche aufbewahrt.

Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von starkem, haftendem Geruch nach Römisch-Kümmelöl und scharfem brennenden Geschmack. Es siedet bei 220° C; sein specif. Gew. im Dampfzustande ist = 5,094; gefunden wurde 5,24. Bei Luftabschluss lässt es sich unverändert destilliren, wird es aber längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden erhalten, so entsteht, neben einem harzartigen Körper, Cuminsäure. Diese Bildung von Cuminsäure geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Wasser vor sich, rascher aber noch, wenn gleichzeitig eine Base vorhanden ist.

Erhitzt man Cuminol mit Kalilauge zum Sieden oder lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so bildet sich augenblicklich, unter Entwickelung von Wasserstoff, cuminsaures Kali. Durch Behandlung von Cuminol mit feuchtem Chlorgas, mit einem Gemenge von saurem chromsauren Kali und concentrirter Schwefelsäure, so wie mit Salpetersäure, entsteht ebenfalls Cuminsäure. — Nach Persoz (*Compt. rend. T.* XIII. *p.* 433) entstehen bei Einwirkung einer Mischung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Römisch-Kümmelöl, neben Essigsäure, zwei neue Säuren, wovon er die eine Cyminsäure, die andere Cuminocyminsäure nennt. Erstere kommt in ihrem Verhalten sehr nahe mit der Cuminsäure von Gerhardt und Cahours überein, letztere soll in Wasser, Alkohol, Aether und den meisten anderen Flüssigkeiten unlöslich und ohne Zersetzung flüchtig seyn. Ihre Zusammensetzung ist von P. nicht angegeben worden.

Setzt man rauchende Salpetersäure tropfenweise und unter Vermeidung aller Erhitzung zu Cuminol, so bilden sich nach einiger Zeit weifse Krystalle von Cuminsäure. Beim Erwärmen bildet sich aber, selbst mit schwächerer Säure, ein Harz und eine eigenthümliche, der Nitrobenzinsäure wahrscheinlich analoge, stickstoffhaltige Säure.

Behandelt man Cuminol mit trockenem Chlorgas, so entsteht, unter Freiwerden von Salzsäure, Cumylchlorür. (s. d.) Brom verhält sich wie Chlor. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit dunkelroth; in rauchender Säure löst es sich vollkommen auf, ohne damit eine, der Bittermandelölschwefelsäure analoge Verbindung zu bilden; Wasser scheidet aus der Auflösung eine braune theerartige Masse ab. Beim Verdampfen von Salzsäure und Cuminol bleibt neben Cuminsäure ein harzartiger Körper zurück. Mit Ammoniakgas bildet das Cuminol einen weifsen und bei Einwirkung von Cyankalium einen andern, wahrschein-

Digitized by Google

lich dem Benzoin analogen Körper, die beide noch nicht näher untersucht sind.

Bringt man ein trocknes Stückchen Aetzkali mit Cuminol in Berührung, so dass ersteres ganz davon bedeckt wird, und erwärmt gelinde, so bildet sich um das Kali ohne Gasentwickelung eine gallertartige Masse, die beim Auflösen in Wasser wieder in Cuminol und in Kali zerfällt. Die Auflösung enthält aber alsdann auch Cuminsäure. Gerhardt und Cahours nehmen an, dass sich hierbei eine Verbindung (das Potassio-Cuminol $C_{20}H_{22}O_2K$) bilde, die unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff an der Luft in cuminsaures Kali übergehe. Beim Erwärmen von Kalium im Ueberschuss mit Cuminol erhält man, unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff dieselbe gallertartige Masse, wie mit Kali; sie zerfällt ebenfalls mit Wasser in Kali und Cuminol und verwandelt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff in cuminsaures Kali (Gerhardt und Cahours in den *Ann. der Chem. und Pharm. Bd.* 38. *S.* 72.)

Wl.

Cuminsäure, Cumylsäure, *acide cuminique.* — Entsteht, analog der Benzoesäure aus dem Bittermandelöl, durch Oxydation des Cuminols, welches letztere, neben einem mit dem Camphogen identischen Kohlenwasserstoff, dem Cymen, in dem Römisch-Kümmelöl vorkommt. Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel des Hydrats: $C_{20}H_{24}O_4 = C_{20}H_{22}O_3 + aq = CmO + aq$.

Zusammensetzung:

20 At.	Kohlenstoff . . .	1517,1 . . .	73,39
24 »	Wasserstoff . . .	150,0 . . .	7,25
4 »	Sauerstoff	400,0 . . .	19,36
1 At.	Cuminsäurehydrat =	2067,1 . .	100,00.

Man erhält die Cuminsäure am leichtesten, indem man Kalihydrat in einer Retorte zum Schmelzen erhitzt und tropfenweise Römisch-Kümmelöl darauf fallen lässt. Letzteres wird sogleich fest, indem jeder Tropfen, bei Berührung mit dem Kali, roth und bald hernach weifs wird, wenn das Oel rein ist. Das neben dem Cuminol in dem Römisch-Kümmelöl vorhandene Cymen destillirt unverändert über. Nach vollständiger Zersetzung des Oels löst man die Masse in Wasser, entfernt die geringe, obenaufschwimmende Menge von Cymen mittelst einer Pipette und übersättigt die Auflösung schwach mit Salpetersäure, wodurch die Cuminsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen, durch gelindes Schmelzen in einer Schaale von Wasser und durch Umkrystallisiren aus Weingeist von beigemengtem Harz befreit.

Die Cuminsäure bildet vollkommen weifse, sehr schöne, prismatische Tafeln; sie schmeckt deutlich sauer und besitzt einen wanzenähnlichen Geruch. Sie schmilzt bei 92°; auf kochendem Wasser schwimmt sie als farbloses Oel, das beim Erkalten erstarrt; ihr Siedpunkt liegt über 250°, sie verflüchtigt sich aber schon früher, wenn sie mit Wasser im Sieden erhalten wird; ihr Dampf ist sauer und erstickend, sie sublimirt leicht und ohne Veränderung in schönen, oft zolllangen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, leichter dagegen in säurehaltigem Wasser, weswegen man bei ihrer Bereitung einen zu grofsen Ueberschuss von Salpetersäure vermeiden muss. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sie im reinen Zustande eine farblose Auflösung; durch rauchende Salpetersäure wird

Digitized by Google

sie in eine der Nitrobenzinsäure analoge stickstoffhaltige Säure zersetzt. Mit überschüssigem Aetzbaryt der Destillation unterworfen zersetzt sie sich in Kohlensäure und in einen dem Benzol analogen Kohlenwasserstoff, das Cumen. (Gerhardt und Cahours in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. 38. S. 76.) *Wl.*

Cuminsaure Salze, Cuminates. — Die Cuminsäure ist eine so starke Säure wie die Benzoesäure; ihre Auflösung zersetzt die kohlensauren Alkalien. Mit Metalloxyden bildet sie gut charakterisirte Salze, die sich direct oder durch doppelte Zersetzung darstellen lassen. Sie sind von Gerhardt und Cahours (am o. a. O.) untersucht worden.

Cuminsaures Aethyloxyd, Cuminsäureäther, $C_{20}H_{22}O_3$, $C_4H_{10}O = CmO$, AeO. — Man erhält ihn durch Sättigen einer alkoholischen Auflösung von Cuminsäure mit salzsaurem Gas und nachheriges Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade, zur Verjagung des Chlorwasserstoffäthers und des überschüssigen Alkohols. Der Rückstand wird destillirt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron über Bleioxyd rectificirt. — Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch nach Aepfeln, siedet bei 240° und wird beim Erhitzen mit Kalilauge in Cuminsäure und Alkohol zerlegt. Der Cuminsäureäther besitzt dieselbe Verdichtungsweise wie der Benzoeäther; sein specif. Gew. in Dampfform ist 6,583 (gefunden 6,65); sein Brechungsvermögen ist 1,504, das des Benzoeäthers ist 1,511.

Cuminsaures Ammoniak. — Durch Sättigen von Ammoniak mit Cuminsäure erhält man lose, an der Luft, unter Verlust von Ammoniak matt werdende Häufchen. — Eine verdünnte Auflösung von cuminsaurem Ammoniak giebt mit Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag, ebenso wenig mit Chlorbarium und Chlorcalcium. Eisenoxydsalze werden davon braungelb, Kupferoxydsalze hellblau gefällt.

Cuminsaurer Baryt, CmO, BaO. — Durch Zersetzung von kohlensaurem Baryt mit einer Auflösung von Cuminsäure. Blendend weifse, perlmutterglänzende, das Licht lebhaft reflectirende Blättchen, von bitterm Geschmack. Löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Cuminsaures Kali ist zerfliefslich, nicht in regelmäfsigen Krystallen darstellbar.

Cuminsaures Silberoxyd CmO, AgO. — Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit cuminsaurem Ammoniak erhält man einen weifsen, käsigen Niederschlag, der am Licht schnell schwarz wird. Unterwirft man cuminsaures Silberoxyd der trockenen Destillation, so zerlegt es sich in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlensilber und Kohle. Aller Wasserstoff des Silbersalzes ist in der entweichenden Cuminsäure vorhanden. Hiernach zersetzen sich 12 At. cuminsaures Silberoxyd, $12\,(C_{20}H_{22}O_3, AgO) = C_{240}H_{264}O_{48}Ag_{12}$ in:

11 At. Cuminsäure	$11\,(C_{20}H_{24}O_4)$	$=$	$C_{220}H_{264}O_{44}$
2 At. Kohlensäure	$2\,(CO_2)$	$=$	$C_2 \quad O_4$
12 At. Kohlensilber	$12\,(CAg)$	$=$	$C_{12} \quad Ag_{12}$
6 At. Kohle		$=$	C_6
			$C_{240}H_{264}O_{48}Ag_{12}$

Bei raschem Erhitzen des Silbersalzes erhält man, in Folge einer weitern Zersetzung der Cuminsäure, Cumen und etwas mehr Kohlen-

säure. Das aus gleichen Atomen seiner Bestandtheile zusammengesetzte Kohlensilber, welches dabei entsteht, enthält nach den Analysen von Gerhardt und Cahours 5,59 — 5,52 Kohlenstoff und 94,41 — 94,48 Silber. *Wl.*

Cumyl, Cumyle. — Mit diesem Namen bezeichnen wir das hypothetische Radical, welches in den von Gerhardt und Cahours untersuchten Verbindungen des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Römisch-Kümmelöls (Cuminols) angenommen werden kann.

Formel: $C_{20}H_{22}O_2 = Cm$.

Das Cumyl und seine Verbindungen reihen sich ganz dem Benzoyl, dem Cinnamyl, Salicyl und deren Verbindungen an, wie sich aus folgender Zusammenstellung der Benzoylreihe mit der Cumylreihe ergiebt:

Cumyl . .	$C_{20}H_{22}O_2 = Cm$.	Benzoyl . .	$C_{14}H_{10}O_2 = Bz$.
Cumylwasserst. (Cuminol).	CmH_2	Benzoylwasserstoff	BzH_2
Cumylchlorür	$CmCl_2$	Benzoylchlorür	$BzCl_2$
Cumylbromür	$CmBr_2$	Benzoylbromür	$BzBr_2$
Cumylsäure	CmO	Benzoylsäure	BzO.

Man vergl. ferner d. Art. Cuminol, Cuminsäure und Römisch-Kümmelöl. *Wl.*

Cumylbromür, Bromcuminol. — Zersetzungsproduct des Cuminols durch Brom. Formel: $C_{20}H_{22}O_2Br_2 = CmBr_2$. — Oelartige Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und sich eben so leicht wie das Chlorcuminol, unter Bildung von Cuminsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt (Gerhardt und Cahours). *Wl.*

Cumylchlorür, Chlorcuminol. — Als Zersetzungsproduct des Cuminols durch Chlor von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel: $C_{20}H_{22}O_2Cl_2 = CmCl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man im zerstreuten Licht trockenes Chlorgas in trockenes Cuminol, bis die anfangs unter Erhitzung sich roth färbende, später aber wieder farblos werdende Flüssigkeit nichts mehr davon aufnimmt. Den Ueberschuss an Chlor und die aufgelöste Salzsäure treibt man durch einen Strom von Kohlensäure aus. — Man erhält so eine gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von starkem, dem des Cuminols nicht ähnlichem Geruch. An feuchter Luft zersetzt sie sich schnell in Cuminsäure und Salzsäure, bei der trockenen Destillation in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches, flüchtiges Oel. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Entwickelung von Salzsäure zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit, in der an der Luft nach einigen Augenblicken Krystalle von Cuminsäure entstehen. Leitet man Ammoniakgas in eine weingeistige Auflösung von Chlorcuminol, so fällt unter vollkommener Absorption des Gases viel Salmiak nieder. Vermischt man, nach vollendeter Einwirkung, das bräunliche Filtrat mit Wasser, so scheidet sich ein chlorhaltiges Oel ab, das mit Kali Cuminsäure liefert und beim Erhitzen in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel zerfällt. In siedender Kalilauge löst sich das Chlorcuminol augenblicklich auf; die Auflösung enthält cuminsaures Kali und Chlorkalium (Gerhardt und Cahours). *Wl.*

Cumylsäure und Cumylwasserstoff s. **Cuminsäure und Cuminol.**

Curarin. — Organische Salzbase. Formel u. Zusammensetzung sind unbekannt. — Das Curarin wurde im Jahr 1828 von Boussingault und Roulin in einer von den Eingebornen des südlichen Amerika zum Vergiften der Pfeile benutzten und von ihnen Curara oder Urari genannten Substanz entdeckt. (*Ann de Chim. et de Phys.* T. 39. p. 24.) Nach Humboldt wird dieses Pfeilgift aus einer, zu der Familie der Strychneen gehörenden Liane, in Südamerika Mavacure genannt, gewonnen, indem man das wässrige Extract dieser Pflanze mit dem gummihaltigen Extracte einer andern Pflanze vermischt, um ihm dadurch Consistenz zu ertheilen. Man kann das Curara ohne schädliche Folgen in den Magen bringen; mit einer Wunde in Berührung zieht es aber schon in wenigen Minuten den Tod nach sich.

Man erhält das Curarin, nach Boussingault und Roulin, indem man das gepulverte Curara mit Alkohol heifs extrahirt, den Auszug mit Wasser vermischt, den Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harze abgiefst, durch Thierkohle entfärbt und mit Gallustinctur fällt. Der braungefärbte, bitter schmeckende Niederschlag ist Curarin, verbunden mit Gerbstoff. Er wird, nach dem Auswaschen, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt und so lange mit krystallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird durch Behandeln mit Magnesia von Oxalsäure und Gerbsäure befreit, wo dann das Curarin in Auflösung bleibt. Die Auflösung wird eingedampft, nochmals in Alkohol gelöst und im luftleeren Raume verdunstet, wo das Curarin zurückbleibt.

Nach Pelletier und Petroz (*Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. 40. S. 213.) befreit man den weingeistigen Auszug des Curara durch Aether von Harz und Fett, schlägt durch Bleiessig fremde Materien nieder und entfärbt durch Thierkohle, nachdem das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff aus der Auflösung entfernt ist. Das Filtrat versetzt man nach dem Verdunsten mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (besser wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure, Berzelius), um die Essigsäure auszutreiben, fällt die Schwefelsäure durch Barytwasser, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und verdunstet zur Trockene.

Das Curarin bildet eine gelbliche, hornartige, nur in dünnen Lagen durchscheinende, durchaus nich krystallinische Masse, die an der Luft zerfliefst. Sie schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether und Terpentinöl und bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unkrystallisirbare, neutrale, bitter schmeckende Salze. Von Gerbstoff wird es gefällt. Es wirkt noch giftiger als das Curara, aus dem es erhalten worden ist. *Wl.*

Curcumin, Curcumagelb. — In der Wurzel von Curcuma longa oder Amomum Curcuma enthaltener harziger Farbstoff. — Von Pelletier und Vogel (*Journ. de Pharm.* Jul. 1815. p. 259. und Jul. 1842. p. 20.) untersucht. — Zur Darstellung des Curcumins behandelt man die gepulverte Wurzel zuerst wiederholt mit kochendem Wasser, bis sich dieses nicht mehr färbt; den getrockneten Rückstand zieht man alsdann mit Alkohol von 0,80 specif. Gew. heifs aus, verdampft das klare, dunkel braunrothe Filtrat und behandelt den Rückstand in heifsem Aether, der das Curcumin auflöst. Es enthält aber alsdann noch flüchtiges Oel und bisweilen Spuren von Chlorcalcium. Zur weiteren Reinigung verdampft man die ätherische Lösung zur

Digitized by Google

Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und fällt die Auflösung mit Bleizucker. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, wo sich das Curcumin auflöst, während Schwefelblei zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers erhält man das Curcumin rein, in geruchlosen, durchscheinenden, nicht krystallinischen Schuppen, die beim Zerreiben ein schön intensiv gelbes Pulver liefern. In Masse ist das Curcumin zimmetbraun, beim durchfallenden Lichte dunkelroth. Es schmilzt bei 40°, löst sich sehr wenig selbst in siedendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die alkoholische Auflösung wird durch Leimlösung gefällt.

Nach Vogel j. besteht das Curcumin, im Mittel von 4 Analysen, in 100 Thln. aus: 69,501 Kohlenstoff, 7,460 Wasserstoff und 23,039 Sauerstoff. Der Gehalt an Oxyd in der Bleiverbindung variirte zwischen 43,67 und 56,33 Proc.

Am Sonnenlichte bleicht das Curcumin nach und nach und wird gelblich weifs. In concentrirter Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure löst es sich leicht mit carmoisinrother Farbe; bei Wasserzusatz verschwindet die Farbe, indem sich grünlichgelbe Flocken von unverändertem Curcumin absetzen. Von concentrirter Essigsäure wird es ohne Farbenänderung aufgelöst; Salpetersäure zersetzt es in nicht weiter untersuchte Producte.

Boraxsäure ändert die Farbe des in Weingeist gelösten Curcumins nicht; beim Abdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Curcumapapier wird indessen von einer weingeistigen Boraxsäurelösung intensiv orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak schön blau wird. Die nämliche blaue Farbe zeigt sich auch, wenn man durch Boraxsäure gebräuntes Curcumapapier mit anderen alkalischen Auflösungen in Berührung bringt. Durch Boraxlösung wird das Curcumapapier schwärzlichgrau gefärbt (Vogel j.).

In Alkalien ist das Curcumin leicht mit rothbrauner Farbe löslich; die nämliche Farbenänderung veranlassen auch basische Bleioxyd- und Uranoxydsalze, so wie Boraxsäure und boraxsaure Salze. Daher die Anwendung des Curcumapapiers zur Erkennung des alkalischen Zustandes einer Flüssigkeit.

Die im Handel auch unter dem Namen *Terra merita* bekannte Curcumawurzel, Turmeric, enthält nach Pelletier und Vogel ein stark riechendes flüchtiges Oel, Gummi, gelben Farbstoff (Curcumin), braunen Farbstoff, Stärkemehl, Holzfaser und etwas Chlorcalcium. Die Wurzel wird in der Wollen- und Seidenfärberei benutzt; die Farbe ist aber, obwohl schön, nicht haltbar; sie dient ferner in der Pharmacie zum Gelbfärben gewisser Salben und, hauptsächlich in Indien, auch zum Würzen von Speisen. Das Curcumapapier bereitet man sich leicht, indem man Streifen von feinem Filtrirpapier in die concentrirte Abkochung oder in die Tinctur der Wurzel taucht und trocknen lässt. *Wl.*

Cusconin, Cusco-Cinchonin. — Mit dem Aricin (Thl. I. S. 489) identische, von Pelletier und Corriol, sowie auch von Leverköhn in der Cusco-China oder Aricarinde aufgefundene organische Salzbase. Wl.

Cusparin, Angusturin, Galipein. — In der Rinde von Bonplandia trifoliata oder wie Humboldt die Mutterpflanze der

ächten Angusturarinde nannte, von Cusparia febrifuga glaubte Brandes eine organische Salzbase entdeckt zu haben. Pfaff, Geiger und Hesse gelang es nicht, diese Base zu erhalten. Saladin stellte indessen den darin enthaltenen krystallisirenden Stoff rein dar und zeigte, dass er keine Salzbase sey. (*Journ. de Pharm.* T. XXII. p. 662 u. *Journ. de Chim. med.* T. IX. p. 338.) Er nannte ihn Cusparin.

Man zieht 1 Thl. ächte Angusturarinde mit 3 Thln. starkem Alkohol aus und überlässt den Auszug unter 0° der freiwilligen Verdunstung. Es bildet sich eine warzenähnliche, undeutliche Krystallisation, in eine färbende, extractähnliche Masse eingehüllt. Durch Pressen, Waschen mit Wasser und Aether, Auflösen in Alkohol von 0,833 specif. Gew., Behandeln mit Bleioxydhydrat und nochmalige Umkrystallisation wird das Cusparin rein erhalten.

Das in einer Temperatur von 6 bis 8° krystallisirte Cusparin bildet Nadeln und unregelmäfsige Tetraëder. Es schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 Proc. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° — 0,54 Proc., bei 60° — 0,71 Proc., bei 100° — 1,1 Proc.; Alkohol von 0,853 specif. Gew. löst bei 12° — 37 Proc. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Es kann bis 133° ohne Zersetzung erhitzt werden, in höherer Temperatur sublimirt es nicht, sondern liefert stickstofffreie Producte. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Jod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich, durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässrige Auflösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinctur bringt in der wässrigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor. — S. auch Angusturin. Th. I. S. 407. *Wl.*

Cyamelid, unlösliche Cyanursäure; entdeckt von J. L. und Wr.*). — Formel: $C_2N_2H_2O_2$ oder procentisch gleich zusammengesetzt mit der wasserhaltigen Cyansäure, die sich kurz nach ihrer Darstellung von selbst in diesen Körper umsetzt (s. Cyansäure). — Das Cyamelid ist eine amorphe, weifse, porzellanähnliche Masse, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen verwandelt es sich wieder in liquide Cyansäure. Von kaustischem Kali wird es unter Entwickelung von Ammoniak zu cyan- und cyanursaurem Kali aufgelöst. Mit heifser concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Assimilation der Bestandtheile von 2 At. Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. — Die eigentliche Natur dieses Körpers ist unbekannt. *Wr.*

Cyan, *Cyanogenium*, aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Salzbilder, 1815 von Gay-Lussac entdeckt**). Der Name abgeleitet von *κυάνεος*, blau, und *γεννάω*, ich erzeuge, in Bezug auf die blaue Farbe des Cyaneisens (Berlinerblaues).

Aequivalent = C_2N_2 = 328,75. Zeichen = Cy_2.

---

*) Poggend. Annal. 20. p. 390.

**) Annales de Chim. 95. p. 136. Auch in Schweigg. Journ. 16. p. 1 und Gilb. Annal. 53. p. 1 und 138.

Digitized by Google

Zusammensetzung (Gay-Lussac):

2 At. Kohlenstoff	=	151,71	46,15
2 At. Stickstoff	=	177,04	53,85
1 Aeq. Cyan	=	328,75	100,00

In Gasform:

		Specif. Gew.
1 Vol. Kohlengas	=	0,8360
1 Vol. Stickgas	=	0,9760
1 Vol. Cyangas	=	1,8120.

Das Cyan kann unter keinerlei Umständen unmittelbar aus seinen Elementen hervorgebracht werden. Seine Bildung erfolgt nur, wenn beide oder das eine oder andere im Verbindungs- oder im Entstehungs-Zustande einander dargeboten werden, und auch dann nur unter der Mitwirkung eines Körpers, der mit dem entstehenden Cyan in Verbindung treten kann. Ammoniak und stickstoffhaltige Kohle oder organische Stickstoffverbindungen sind, wie es scheint, in allen Fällen allein die Körper, aus denen das Cyan entstehen kann. Ueberall wo es entsteht, erhält man es gebunden, entweder an ein Alkalimetall als Cyanür, oder an Wasserstoff als Cyanwasserstoff. Zuweilen erhält man es auch gebunden an Sauerstoff, in Form von Cyansäure, bei der Zersetzung von Körpern, die kein Cyan präexistirend enthalten, wie z. B. bei der trocknen Destillation von harnsaurem Quecksilberoxyd oder beim Glühen von stickstoffhaltigen organischen Körpern mit wenig Salpeter. Diese Fälle gehören aber offenbar zu den vorhergehenden, und seine Oxydation zu Cyansäure ist dann nur ein secundärer Vorgang.

Seine Bildung durch den Stickstoff von Ammoniak zeigt sich in der einfachsten Form, wenn man Ammoniakgas über weifsglühende Kohle leitet. Man erhält hierdurch Cyanammonium und freies Wasserstoffgas. Von den Bestandtheilen von 1 Aeq. Ammoniak werden 2 Aeq. Wasserstoff frei und es treten dafür 2 Aeq. Kohlenstoff hinzu, wodurch Cyanwasserstoffsäure gebildet wird, die sich mit Ammoniak zu Cyanammonium vereinigt*). Leitet man dagegen das Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali, so entsteht Cyankalium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas. Schon Scheele hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von Salmiak mit einem Gemenge von Kohle und Alkali Cyankalium bildet**).

Aus Ammoniak entsteht ferner Cyan in Form von Cyanammonium, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas der Einwirkung von erwärmtem Platinschwamm aussetzt. Selbst die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs, wenn sie mit Kohlenwasserstoffgas oder Alkoholdampf vermischt sind, werden auf diese Weise in Cyanammonium und Wasser verwandelt (Kuhlmann)***).

Noch ein anderes Beispiel der Bildung von Cyan aus Ammoniak ist

*) Diese Blausäurebildung zuerst beobachtet von Trommsdorff, Clouet, Bonjour; von Langlois und Kuhlmann genauer studirt, Annal. der Chem. u. Pharm. 38. p. 62 u. 64.

**) Scheele's sämmtl. Werke, von Hermbstädt II. 345.

***) A. a. O. p. 62.

Digitized by Google

die Verwandlung des ameisensauren Ammoniaks in Cyanwasserstoff und Wasser. Wird dieses Salz, welches aus $N_2H_6 + C_2H_2O_3 + H_2O$ besteht, in einem Destillationsgefäfse bis zu etwa 200° erhitzt, so destillirt es als ein Gemisch von Cyanwasserstoffsäure und Wasser über, indem sich seine Elemente zu $C_2N_2H_2 + 4\ H_2O$ umsetzen (Pelouze).

Die gewöhnlichste und wichtigste Entstehungsweise des Cyans, die für die Darstellung der technisch angewandten Cyanverbindungen angewendet wird, ist die aus stickstoffhaltiger Kohle oder stickstoffhaltigen organischen Materien durch Einwirkung der feuerbeständigen wasserfreien Alkalien in hoher Temperatur. Wird einer jener Körper im trocknen Zustande mit trocknem kohlensauren Kali geglüht, so entsteht als Hauptproduct Kalium-Cyanür $= KC_2N_2$. Der Vorgang hierbei ist in dem Artikel Blutlaugensalz ausführlich erörtert.

Verschiedene Chemiker haben angegeben, dass Cyan auch gebildet werde aus freiem Stickgas, wenn es in hoher Temperatur in Berührung mit Kohle und einem Alkali ist. Sie haben Cyankalium in grofser Menge erhalten, als sie Stickgas, aus der Luft dargestellt, über ein in einem Porzellanrohr weifsglühendes Gemenge von stickstofffreier Kohle (z. B. Zuckerkohle) und kohlensaurem Kali leiteten, oder selbst als sie Gemenge von Potasche und Coaks oder Steinkohlen (und Eisenfeile) in einem offenen Gefäfse bei freiem Luftzutritt glühten*). Bei mehreren Hohöfen, sowohl solchen, die mit Steinkohlen und heifser Luft, als solchen, die mit Holzkohlen betrieben werden, hat man die Bildung grofser Mengen von Cyankalium beobachtet. In einem Falle sickerte es in geschmolzenem Zustande und gemengt mit kohlensaurem Kali und Natron aus Rissen und Fugen in der Mauerung in solcher Menge aus, dass ein Schiebkarren damit beladen werden konnte**). — Alle diese Fälle von Cyanbildung sind im Augenblick noch nicht mit Sicherheit erklärbar, denn die oben erwähnten Versuche der Cyanbildung durch Glühen von Kohle und Alkali in Stickgas sind bei Wiederholung von J. L. und Wr. und Anderen nicht bestätigt worden. Es ist möglich und wahrscheinlich, dass überall in diesen Fällen die Cyanbildung auf Kosten von vorher gebildetem Ammoniak vor sich ging, welches leicht aus dem Stickgase der Luft zu entstehen scheint, wenn dieses, namentlich in höherer Temperatur, mit Wasserstoff im Ausscheidungszustande, wie bei der Zersetzung von Wasser durch Eisen oder Kohle und Kalium, in Berührung kommt. Dieser Gegenstand erfordert eine neue und gründliche Untersuchung.

Das Cyan ist ein Gas. Seine Darstellung geschieht am besten aus seiner Verbindung mit Quecksilber, dem Quecksilbercyanid, welches die Eigenschaft hat, sich noch unter der Glühhitze in Quecksilber und Cyangas zu zerlegen. Dieses sehr giftige Salz wird fein gerieben, sehr gut getrocknet und in eine kleine, mit einer einfachen Gasentwickelungsröhre versehene Retorte geschüttet, welche, nachdem sie in gehöriger Stellung befestigt ist, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug bis zur Zersetzung des Cyanids erhitzt wird. Nachdem aus dem Apparate die Luft ausgetrieben ist, führt man die in die Quecksilberwanne tauchende Mün-

---

*) Desfosses in Annal. de Ch. et de Ph. 38. p. 158. Fownes, l'Institut Nr. 413. p. 406. Thompson in Transactions of the Society of arts, in Mechanic's Magazine Nr. 822. Ferner im Journal für pract. Chemie 26. p. 407.

**) Clark in Poggend. Annal. 40. p. 315. Zinken u. Bromeis in Journ. für pract. Chemie 25. p. 249.

Digitized by Google

dung der Gasleitungsröhre unter ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs, um darin das sich entwickelnde Cyangas aufzusammeln. Von Wasser wird es absorbirt. Das Salz schwärzt sich zuerst, und indem es dann eine Art von Schmelzung erleidet, entwickelt es das Cyangas in Menge, zugleich mit Quecksilber, welches sich nebst verflüchtigtem unzersetzten Cyanid in dem Halse der Retorte condensirt. In manchen Fällen kann es vortheilhaft seyn, in den Hals lose zusammengewickelten Stanniol zu stecken, wodurch das Quecksilber leichter zurückgehalten wird. Man hat zu starke Hitze zu vermeiden, weil sonst ein Theil Cyan zersetzt und das erhaltene Gas durch Stickgas verunreinigt wird. War das Quecksilbercyanid nicht gehörig getrocknet, so wird das Gas durch eine grofse Menge Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak verunreinigt. Auch hat man zu beachten, dass das angewandte Cyanid blofs aus der neutralen Verbindung bestehe und nicht die basische enthalte, in welchem Falle das Gas durch Kohlensäure und Stickgas verunreinigt wird. Das Cyanid wird durch die Wärme nicht gerade auf in Quecksilber und Cyangas zerlegt, sondern ein Theil des Cyans wird dabei in eine isomerische Varietät, das Paracyan, verwandelt, welche in Gestalt einer schwarzen, porösen, lockern, wie Kohle aussehenden Masse in der Retorte zurückbleibt (s. Paracyan).

Das Cyangas ist farblos, es hat einen ganz eigenthümlichen, heftigen Geruch und reizt in hohem Grade Nase und Augen. Es ist brennbar und verbrennt mit einer sehr eigenthümlichen bläulichen, mit Purpur gemischten Flamme. Sein durch den Versuch gefundenes specifisches Gewicht war = 1,8064 (Gay-Lussac).

Das Cyan ist ein coërcibeles Gas und ist unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären ein dünnes, farbloses Liquidum, welches auf Wasser schwimmt und ungefähr 0,9 specif. Gew. hat (Faraday). Man erhält es in diesem Zustande, wenn man in eine starke, 4 — 6 Linien weite und 12 Zoll lange Glasröhre, die an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte in einen stumpfen Winkel gebogen ist, etwa 1 Zoll hoch reines und sehr gut getrocknetes Cyanquecksilber schüttet, alsdann auch das andere Ende vor der Glasbläserlampe gut zuschmilzt und nun vermittelst einer Spirituslampe das Cyanid allmählig und vorsichtig, dass nicht das Glas erweiche, zersetzt. Das leere Ende muss dabei mit Eis oder wenigstens mit sehr kaltem Wasser, und der ganze Apparat, wegen einer möglichen Explosion mit einem feinen Drahtgewebe oder einer ähnlichen Sicherheitsanstalt umgeben seyn. Das Cyan condensirt sich auf diese Weise in dem leeren Ende der Röhre. Bei längerer Aufbewahrung geht es allmählig wieder in die in dem andern Schenkel zurückbleibende poröse Masse (Paracyan) zurück. Um es wieder zu erhalten, braucht man diesen dann nur in Wasser von etwa + 25° zu tauchen. Auch durch Kälte lässt sich das Cyangas leicht flüssig machen; man verfährt hierbei ganz so, wie bei der Condensation des Chlors (Seite 170).

Wasser löst sein 4½faches Volumen Cyangas auf. Die Lösung hat in hohem Grade den Geruch des Gases und einen stechenden Geschmack. Sie fängt bald an, eine Zersetzung zu erleiden, indem sie sich gelb und braun färbt und zuletzt eine braune, noch nicht genau gekannte Substanz *) absetzt. In der Lösung findet man nachher Cyanammonium,

*) Sie soll nach der Formel $2\,C_2N_2 + H_2O$ zusammengesetzt betrachtet werden können (Pelouze u. Richardson). Sie ist in Alkalien und Essigsäure

Digitized by Google

kohlensaures Ammoniak, Harnstoff und einen andern krystallinischen, noch nicht untersuchten Körper. Enthält das Cyanwasser eine kleine Menge einer Säure beigemischt, so bleibt es ganz unverändert. Alkohol löst sein 23faches Volumen Cyangas auf, Aether ungefähr sein 5faches Volumen. Beide Lösungen, selbst im ganz wasserfreien Zustande, zeigen dieselben Zersetzungs-Erscheinungen wie die in Wasser.

Das Cyangas verträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Ueber weifsglühendes Eisen geleitet, wird es in Stickgas und Kohle zerlegt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es durch den elektrischen Funken sehr heftig und verbrennt zu einem Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas. Eben so wirkt heifser Platinschwamm, welcher dabei glühend wird. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, wird das Cyangas, unter Reduction des Kupfers, in Kohlensäuregas und Stickgas im Volumverhältniss von 2 : 1 verwandelt.

Das Cyan geht mit einem grofsen Theile der Grundstoffe Verbindungen ein, es ahmt dabei ganz das Chlor nach; es ist als ein zusammengesetztes Radical zu betrachten. Aber diese Verbindungen können nicht unmittelbar hervorgebracht werden; nur die des Kaliums und Natriums machen hiervon eine Ausnahme. Diese Metalle, in Cyangas erhitzt, vereinigen sich damit unter Feuererscheinung zu Cyanüren.

Zu den starken Basen, namentlich den Alkalien, deren Auflösungen es in grofser Menge aufnehmen, verhält es sich wie das Chlor; sie verwandeln sich damit in ein Cyanür und ein cyansaures Salz. Die Alkalilösungen färben sich dabei bald tief braun, in Folge der eintretenden Zersetzung des alkalischen Cyanürs. In höherer Temperatur verhält es sich zu den wasserfreien Alkalien, wie der Schwefel; es bildet sich ein Cyanür, gemengt mit cyansaurem Salz. Mit Ammoniakgas (ob wasserfreiem?) verdichtet es sich zu einem weifsen Nebel, der wieder rasch verschwindet, indem sich die Wände des Gefäfses mit einer braunen Substanz belegen (Gay-Lussac). Von liquidem Ammoniak wird es in grofser Menge absorbirt; dieses färbt sich dadurch tief braun und setzt eine grofse Menge einer dunkelbraunen Substanz ab *), ähnlich derjenigen, die sich bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanwassers, des Cyanammoniums und der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure bildet. Die Flüssigkeit enthält dann Cyanammonium, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak und Harnstoff (cyansaures Ammoniak). Mit Schwefelwasserstoffgas condensirt es sich und bildet damit, je nach den Umständen zwei verschiedene krystallisirte Körper, wovon der eine gelb, der andere roth ist (s. Cyan-Schwefelwasserstoff). *Wr.*

Cyan, quantitative Bestimmung. In sehr vielen Fällen kann sie indirect geschehen, indem man die Menge des mit dem Cyan verbundenen Körpers bestimmt. In anderen, und zwar den meisten Fällen verbrennt man die Cyanverbindung durch Glühen mit Kupferoxyd, indem

---

löslich. Beim Glühen hinterlässt sie Paracyan. Ueber diese noch näher zu studirenden Zersetzungsproducte des Cyans mit Wasser, Alkohol und Ammoniak siehe Poggend. Annal. 15. p. 627 u. 3. p. 177. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1829. 341. Annal. der Pharm. 22. p. 280, u. 26. p. 63.

*) Diese Substanz enthält Ammoniak Beim Erhitzen giebt sie Wasser, kohlensaures Ammoniak und Paracyan. Sie soll nach der Formel $C_6N_8H_{12}O_4 = C_6N_6O + N_2H_6 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt seyn (Johnston, vrgl. die vorhergeh. Note).

Digitized by Google

man ganz so wie bei der Analyse organischer Körper verfährt, und berechnet aus der erhaltenen Menge von Kohlensäure und Stickgas die Menge des Cyans. Alle Cyan-Verbindungen, auf diese Art verbrannt, geben Kohlensäuregas und Stickgas in dem Volum-Verhältniss = 2 : 1. Bei den mit den Alkalimetallen bleibt dabei ein Theil der Kohlensäure mit dem Alkali verbunden zurück. — Aus den in Wasser löslichen einfachen Cyanüren der Alkalimetalle, so wie aus der Cyanwasserstoffsäure, lässt sich der Cyangehalt sehr scharf durch salpetersaures Silberoxyd in Form von Cyansilber ausscheiden. Dieses Cyanür verhält sich sehr ähnlich dem Chlorsilber, es bildet einen weifsen, geronnenen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit, welche freie Cyanwasserstoffsäure oder ein einfaches Alkali-Cyanür enthält, aber keine Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindung enthalten darf, wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und unter starkem Umrühren so lange mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, als noch eine Trübung erfolgt. Der Niederschlag von Cyansilber wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Einfacher ist es, ihn in einem gewogenen Porzellantiegel bei Luftzutritt zu glühen und aus dem zurückbleibenden Silber den Cyangehalt zu berechnen. Hätte man aus einer gemischten Cyan- und Chlor-Verbindung ein Gemenge von Silber-Chlorid und -Cyanid erhalten, so würde man den Niederschlag wägen und dann mit Salzsäure ganz in Chlorsilber verwandeln. Aus der Gewichts-Differenz würde sich dann der Cyan- oder Chlor-Gehalt berechnen lassen. *Wr.*

Cyan-Arsen, -Arsin s. Kakodylcyanid.

Cyan-Benzoyl, -Formyl und -Methyl s. Benzoylcyanid etc.

Cyanamid, von J. L. entdeckt, entsteht, wenn man das feste Cyanchlorid mit Ammoniak übergiefst und gelinde erwärmt, oder wenn man über das Chlorid trockenes Ammoniakgas leitet. Es verwandelt sich dabei in ein weifses, unkrystallinisches Pulver und in Salmiak, den man mit kaltem Wasser auszieht. Der weifse Körper ist darin unlöslich. In heifsem Wasser löst er sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in Flocken wieder ab. Beim Erhitzen giebt er ein chlorhaltiges, krystallinisches Sublimat und einen citrongelben Rückstand, der beim Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. In Aetzkali löst sich das Cyanamid unter Entwickelung von Ammoniak auf, jedoch nur schwierig. Aus der Auflösung fällt Essigsäure eine weifse, flockige Substanz.

Die eigentliche Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht bekannt. Er enthält Chlor, das ihm nicht durch heifses Ammoniak entzogen werden kann. Er scheint eine Verbindung von Cyanchlorid mit einem Cyanamid ($Cy_2N_2H_4$) zu seyn *). *Wr.*

Cyanammonium, cyanwasserstoffsaures oder blausaures Ammoniak = $N_2H_8Cy_2$ oder $N_2H_6 + Cy_2H_2$. Es bildet sich im reinen krystallisirten Zustande, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas zusammentreten lässt, oder wenn man gleiche Theile gut getrockneten Salmiak und vorher geschmolzenes Cyankalium, beide fein gerieben, mit einander vermischt und in einer kurzhalsigen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage gelinde erwärmt. Oder man leitet

*) Annal. der Pharm. 10. p. 43.

Digitized by G

getrocknetes Ammoniakgas durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porzellanrohr, versehen mit einer sehr stark abgekühlten Vorlage zur Condensation des gebildeten Cyanammoniums. Zur Ableitung des Wasserstoffgases ist sie mit einer Ableitungsröhre versehen (vrgl. S. 185). Es sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, rechtwinklig 4seitigen Tafeln und in Würfeln. Es riecht und schmeckt zugleich nach Blausäure und nach Ammoniak und ist sehr giftig. Es verflüchtigt sich schon bei 36°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Man kann es nicht aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich und verwandelt sich in eine schwarzbraune Masse. — Als Auflösung in Wasser erhält man es durch Vermischen von wässeriger Blausäure mit liquidem Ammoniak, oder durch Fällen von aufgelöstem Cyanbarium mit schwefelsaurem Ammoniak; nach Ittner am besten durch Destillation einer Auflösung von 3 Thln. Salmiak und 2 Thln. Kaliumeisencyanür in 10 Thln. Wasser. In dieser Auflösung zersetzt es sich ebenfalls sehr rasch unter Bildung der schwarzbraunen Substanz. *Wr.*

Cyanäther, Cyansäureäther s. Cyanursäure S. 401.

Cyanäthyl, Aethylcyanür, Cyanwasserstoffäther, Cyannaphta. — Von Pelouze entdeckte Verbindung des Aether-Radicals mit Cyan.

Formel: $C_4H_{10}Cy_2$. — Zeichen: $AeCy_2$.

Zusammensetzung:

		in 100 Thln.
4 At. Kohlenstoff . .	303,42 . .	43,69
10 » Wasserstoff . .	62,39 . .	8,98
2 » Cyan	328,75 . .	47,33
1 At. Cyanäthyl =	694,56 . .	100,00

1 Vol. Cyanäthylgas besteht aus ½ Vol. Cyangas und ½ Vol. Aethylgas; das specifische Gewicht der Verbindung in Dampfgestalt ist nach der Rechnung = 1,9242; nach dem Versuche = 1,9280.

Man erhält das Cyanäthyl, wenn man gleiche Theile Cyankalium und schwefelsaures Aethyloxydkali im trocknen Zustande bei gelinde steigender Wärme destillirt. Das erhaltene Product wird zur Entfernung von beigemengter Blausäure und Alkohol mit dem 4 — 5fachen Volumen Wasser gewaschen, einige Zeit auf 76 — 78° erhitzt und alsdann über Chlorcalcium rectificirt.

Das Cyanäthyl ist eine farblose, durchdringend nach Knoblauch riechende Flüssigkeit; es siedet bei 82° C., hat ein specifisches Gewicht von 0,787 bei 15°, ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sehr giftig. Es wird durch Quecksilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt; die alkoholische Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Bei der Bildung des Cyanäthyls zerlegt sich das Aethyloxyd des schwefelsauren Aethyloxydkalis mit dem Cyankalium in Kali, das an die Schwefelsäure tritt, und in Aethylcyanür, welches überdestillirt (*Journ. de Pharm. XX. S.* 399). *Wl.*

Cyanbromid, Bromcyan, Cy_2Br_2, von Serullas zuerst dargestellt*), entsteht nicht direct. Man gießt auf 2 Thle. Quecksilber-

*) Poggend. Annal. 9. p. 343.

cyanid in einer tubulirten Retorte 1 Thl. Brom und destillirt bei gelinder Wärme. Anfangs muss die Retorte, um die zu heftige Wirkung zu mäfsigen, von aufsen durch Eis abgekühlt erhalten werden. Das Bromcyan wird in einer gut abgekühlten Vorlage condensirt. Es sublimirt sich in farblosen, würfelförmigen und prismatischen Krystallen und ist so flüchtig, dass es schon bei 15° Gasform annimmt. Nach Bineau liegt sein Siedepunkt über 40°. Bei der Verbrennung giebt sein Gas ein gleich grofses Volumen Kohlensäuregas. Das specifische Gewicht seines Gases ist 3,607. Es hat einen sehr heftigen Geruch und ist sehr giftig. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Von Alkalien wird es zersetzt. *Wr.*

Cyanchlorid, Chlorcyan. Chlorgas und Cyangas, völlig trocken, wirken nicht auf einander, weder im Dunkeln noch im Sonnenschein; dennoch giebt es zwei Verbindungen zwischen beiden; die eine, von Gay-Lussac entdeckt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger, die andere, von Serullas entdeckt, ist ein fester, krystallisirter Körper. Beide haben dieselbe procentische Zusammensetzung; aber das Aequivalent des festen enthält eine 3mal gröfsere Aequivalentenanzahl von Elementen, als das gasförmige (J. L.) *).

1) Gasförmiges Cyanchlorid, Cy_2Cl_2 **), entsteht, wenn Chlorgas in wässerige Blausäure geleitet, oder wenn es im Dunkeln mit benetztem Quecksilbercyanid in Berührung gebracht, oder wenn es über erhitztes Mellon geleitet wird. Man stellt es auf folgende Weise dar: Man füllt grofse Flaschen voll Chlorgas, schüttet auf jedes Litre Gas 5 Grm. gepulvertes Cyanquecksilber hinein, das man mit Wasser etwas anfeuchtet, und stellt die Flaschen in das Dunkle. Nach 24 Stunden sind sie entfärbt und es hat sich Quecksilberchlorid und gasförmiges Cyanchlorid gebildet. Um letzteres abzuscheiden, stellt man die Flaschen in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, wodurch es sich bald an den Wänden in Krystallen condensirt. Nun öffnet man die Flaschen und schüttet in jede etwas Wasser (bei einem Inhalte von 3 Litre 100 Grm. Wasser), worin sich das Chlorcyan auflöst. Die sämmtlichen so erhaltenen Lösungen werden in einen langhalsigen Kolben gegossen und dieser damit beinahe voll gefüllt. Durch eine Röhre verbindet man ihn mit einem Chlorcalciumrohr, aus dessen zweiter Mündung eine Röhre frei in ein leeres Gefäfs führt, das zur Aufnahme des Chlorcyans bestimmt ist. Dieses Gefäfs wird in eine Kältemischung gestellt. Wenn die Fugen gehörig schliefsen, wird der Kolben erhitzt, wobei sich das Chlorcyan gasförmig entwickelt und dadurch die Flüssigkeit ins Sieden versetzt. In dem leeren, abgekühlten Gefäfse setzt es sich in Krystallform ab. Bereitet man es durch Einleiten von Chlorgas in wässerige Blausäure, so muss es, zur Reinigung von Salzsäure, aufser durch Chlorcalcium, auch durch ein mit Marmorstücken gefülltes Rohr geleitet werden.

Dieses Cyanchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses

---

*) Berthollet in Annales de Chimie. 1. p. 35. Gay-Lussac ebendas. 95. p. 200; auch in Gilb. Annal. 53. p. 168. — Serullas in Poggend. Annal. 11. p. 87 — 14. p. 443 — 21. p. 495. Liebig in Annal. der Pharm. 10. p. 38.

**) Es ist eigentlich zuerst von Berthollet beobachtet und von ihm oxydirte Blausäure genannt worden; aber Gay-Lussac erkannte seine wahre Natur; er nannte es anfangs Chlorcyansäure.

Gas von unerträglich heftigem, zu Thränen reizenden Geruch. Bei —18° krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen. Bei — 12° bis 15° oder unter einem Druck von 4 Atmosphären ist es ein farbloses Liquidum, in welchem Zustande es sich leicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren lässt. Wasser löst bei + 20° das 25fache Volumen des Gases auf, Alkohol das 100, Aether das 50fache. Diese Lösungen, wenn sie frei von Salzsäure sind, röthen nicht Lackmus. Die wässerige Lösung scheint sich allmählig zu zersetzen. Mit den Alkalien bildet es ein Chlorür und ein cyansaures Salz. Antimon in seinem Gase erhitzt, bildet Antimonchlorid und ½ Volumen Cyangas. Sein specifisches Gewicht ist 2,12444. Es ist sehr giftig.

Bei der Aufbewahrung in zugeschmolzenen Gefäfsen erleidet das liquide Chlorcyan bald eine Veränderung, die hauptsächlich in einer Umsetzung in das folgende, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte, zu bestehen scheint, indessen noch nicht hinlänglich studirt ist*). Es bilden sich darin grofse, klare Krystalle, während die übrige Flüssigkeit gelblich und dickflüssiger wird und beim Oeffnen der Röhre nicht mehr Gasform annimmt.

Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber oder seine wässerige Auflösung mit Chlorgas dem Sonnenschein aus, so entsteht ein gelbes, in Wasser untersinkendes, höchst heftig riechendes Liquidum. In Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, scheidet sich eine camphorartige, krystallinische Materie ab. Durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf feuchtes Cyanchloridgas scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. Alle diese Körper verdienen eine nähere Untersuchung**).

2) Festes Cyanchlorid, Cy_6Cl_6, entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure unter dem Einfluss des Lichts. Man bereitet es auf folgende Weise: Man schüttet wasserfreie Blausäure in eine mit getrocknetem Chlorgas gefüllte Flasche, die man dabei, wegen zuweilen eintretenden Zerspringens beim Verschliefsen, mit einem nassen Tuche umgiebt, und stellt sie, wohl verschlossen, 24 Stunden lang in den Sonnenschein. Auf jedes Litre Chlorgas nimmt man 1 Grm. Blausäure. In dem Mafse als die Farbe des Chlors verschwindet, condensirt sich an den Wänden ein farbloses Liquidum, das sich allmählig verdickt und zu einer weifsen krystallinischen Substanz erstarrt, die das Cyanchlorid ist. Nachdem man die Wirkung noch einige Tage lang sich hat fortsetzen lassen, treibt man aus der Flasche das gebildete Chlorwasserstoffsäuregas durch einen Blasebalg aus, bringt ein wenig Wasser nebst einer Parthie gröblicher Glasstückchen hinein und sucht durch Schütteln das Cyanchlorid von den Wänden abzulösen. Nachdem man es von den Glasstücken abgeschlämmt hat, befreit man es durch Waschen auf einem Filtrum von anhängender Salzsäure***), presst es zwischen Papier und lässt es unter der Luftpumpe vollständig trocknen. Zur Reinigung wird es in einer Retorte der Destillation unterworfen, wobei Cyanursäure zurückbleibt. Enthielten das Chlorgas und die Blausäure Wasser, so erhält man Salmiak, Cyanammonium und Kohlensäure.

Man kann dieses Cyanchlorid auch erhalten durch Erhitzen von Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas. Aufser Chlorschwefel und

---

*) Persoz, introduction à l'étude de la chimie moleculaire p. 150.

**) Poggend. Annal. 14, p. 460.

***) Beim Abdampfen erhält man aus diesem Wasser Cyanursäure.

anderen Producten bildet sich Cyanchlorid, zu 4—5 Proc. vom Gewicht des angewandten Salzes, das sich zuletzt in langen Nadeln sublimirt, zum Theil aber im Chlorschwefel aufgelöst ist, woraus man es erhält, wenn man ihn bei gelinder Wärme in einem Strome von Chlorgas abdestillirt (J. L.).

Dieses Cyanchlorid krystallisirt in glänzend weifsen Prismen und hat einen stechenden, Thränen erregenden Geruch; in Entfernung riecht es höchst ähnlich den Mäuse-Excrementen. Es schmeckt stechend, jedoch nur schwach. Sein specifisches Gewicht ist 1,320. Es schmilzt bei 140° und siedet bei 190°. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist 6,39 (Bineau), es enthält also in 1 Vol. 1½ Vol. Cyangas und 1½ Vol. Chlorgas, condensirt von 3 zu 1 Vol. Mit feuchter Luft in Berührung stöfst es Dämpfe von Salzsäure aus. Mit Kalium entzündet es sich und bildet Chlor- und Cyan-Kalium. Mit den Alkalien bildet es Chlorüre und cyanursaure Salze; mit concentrirtem kaustischen Ammoniak Cyanamid. Mit Wasser digerirt, zersetzt es sich und bildet damit Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es, unter freiwilliger Erhitzung der Flüssigkeit, in wasserhaltigem Alkohol. In absolutem Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung löslich. Es ist sehr giftig.

Wr.

Cyanige Säure existirt nicht. Eine Zeit lang hatte man irrigerweise die Cyansäure so genannt, während man der Cyanursäure den Namen Cyansäure gab.

Cyanit, Disthen, Rhätizit, ist ein in Formen des 1 und 1gliedrigen Systems krystallisirendes, oder in blättrigen, strahligen und faserigen Massen vorkommendes Mineral, dessen Härte auf den verschiedenen Flächen der Krystalle sehr ungleich ist und von der des Kalkspaths bis zu der des Quarzes schwankt. Die blaue Farbe ist beim eigentlichen Cyanit die herrschende, während auch gelbe, rothe und graue Abänderungen vorkommen. Das specif. Gew. ist = 3,5 — 3,7. Eigenthümlich und nicht selten ist das Zusammenwachsen von Cyanit- und Staurolithkrystallen, die dann die Säulenflächen parallel haben, oder sich gegenseitig einschliefsen.

Die Gebirgsarten, in denen der Cyanit eingewachsen sich findet, sind insbesondere Glimmer-, Thon- und Talkschiefer, und der St. Gotthardt so wie Tyrol gehören mit zu den Hauptfundorten.

Die chemische Natur des Cyanits, welcher im Wesentlichen nur aus Kieselsäure und Thonerde besteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, insbesondere die Frage, ob die Substanz im reinen Zustande wirklich verschiedene Verbindungen begreift, wie es den Anschein hat, da der Kieselsäuregehalt zwischen 30 und 40 Proc. schwankt. Arfvedson erklärte ihn für $2\,Al_2O_3\,.\,SiO_3$, während andere Analysen ihm die Zusammensetzung des Andalusits gaben, und v. Kobell neuerlich den Ausdruck $2\,Al_2O_3\,.\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3.SiO_3)$ vorgeschlagen hat. *R.*

Cyanjodid, Jodcyan, Cy_2J_2, von H. Davy entdeckt*). Die Vereinigung erfolgt nicht unmittelbar; man erhält es durch gelindes Erwärmen von Quecksilber- oder Silbercyanid oder von Kupfercyanür mit Jod. Man vermischt innig und rasch 2 Thle. fein geriebenes Quecksilbercyanid mit 1 Thl. zu Pulver geriebenem Jod, beide wohl getrocknet, füllt das Gemenge

*) Gilbert's Annal. 54. p. 384. — 69. p. 261. Poggend. Annal. 2. p. 334.

Digitized by Google

in den untern Schenkel einer im Winkel gebogenen, langen Glasröhre und erwärmt dieses Ende im Oelbade mehrere Stunden lang zwischen 150° und 200°, während man den leeren Schenkel kalt erhält. Es bildet sich rothes Quecksilberjodid, welches zurückbleibt, und Cyanjodid, welches sich sublimirt. Erhitzt man ungleichförmig und zu stark, so wird letzteres durch ersteres verunreinigt.

Das Jodcyan bildet farblose, sehr feine, aber sehr lange, durchsichtige Prismen, oft zu einer lockern, voluminösen Wolle verwebt. Es riecht höchst durchdringend, die Augen stark zu Thränen reizend, schmeckt äufserst beifsend und ist sehr giftig. Sein Verflüchtigungspunkt liegt weit über 100°. In Wasser, Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung leicht löslich. Die wässerige Lösung mit Quecksilber geschüttelt, giebt Jodquecksilber und freies Cyan. Sein Dampf, durch ein glühendes Glasrohr geleitet, zerfällt in Joddampf und Cyangas. Schwefelwasserstoffgas bildet mit seiner Lösung in Wasser Blausäure, und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel. Von Alkalien wird es zersetzt; trocknes Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. *Wr.*

Cyanmetalle, Cyanüre, Cyanide, werden die Verbindungen des Cyans mit den Metallen genannt. Sie gehören, nach Berzelius, zu den Haloïdsalzen. Bis jetzt sind nur die den basischen Oxyden proportionalen Cyanmetalle bekannt; die den Superoxyden und Metallsäuren entsprechenden sind noch nicht entdeckt. Das dem Oxydul entsprechende Cyanmetall wird Cyanür, das dem Oxyd entsprechende Cyanid oder Sesquicyanid genannt, z. B. Eisencyanür, Eisencyanid. Wo nur eine Verbindungsstufe existirt, setzt man auch häufig blofs dem Namen des Metalls den Namen Cyan voran und sagt z. B. Cyankalium, Cyanquecksilber.

Nur zwei Metalle, nämlich Kalium und Natrium, können sich unmittelbar mit Cyan vereinigen. Die übrigen Cyanmetalle entstehen durch wechselseitige Zersetzung von Oxyden mit Cyanwasserstoffsäure oder von anderen Metallsalzen mit den löslichen Cyanüren der Alkalimetalle. Alle unlöslichen Cyanüre können durch Fällung des essigsauren Salzes mit Blausäure dargestellt werden. Es sind namentlich die Oxyde der edlen Metalle, die sich mit Blausäure mit der gröfsten Leichtigkeit und zum Theil unter sehr starker Temperaturerhöhung in Cyanüre verwandeln. Von den Erdenmetallen und einigen anderen ähnlichen Metallen sind noch keine einfache Cyanüre mit Sicherheit bekannt. Die Cyanmetalle sind alle feste Körper; man kennt bis jetzt noch kein liquides oder gasförmiges Cyanür.

Die Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, ihre Lösungen reagiren alkalisch und werden durch die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure, unter Bildung von Blausäure zersetzt. Enthalten sie freies Alkali oder freie Blausäure, so färben sie sich rasch braun, unter Bildung derselben braunen Substanz, welche bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure entsteht. Werden ihre Lösungen mit überschüssigem Alkali gekocht, so werden sie in Ammoniak und ameisensaure Salze verwandelt. Dagegen können die Cyanüre von Kalium und Natrium, wenn sie wasserfrei sind und die Luft keinen Zutritt hat, bei Glühhitze geschmolzen werden, ohne dass sie sich zersetzen. An der Luft geschmolzen oxydiren sie sich zu cyansauren Salzen.

Die Cyanüre der edlen Metalle zerlegen sich beim Erhitzen in Cyangas und Metall (z. B. Quecksilbercyanid) oder in Cyangas und eine nie-

Digitized by Google

drigere Cyanstufe (z. B. Silbercyanid). Die Cyanüre der übrigen Metalle geben beim Erhitzen Stickgas und Kohlenmetalle, zum Theil vielleicht auch Paracyanmetalle. Die Cyanüre der meisten schweren, besonders die der edlen Metalle, werden nicht von verdünnten Sauerstoffsäuren zersetzt. Die meisten werden durch Schwefelwasserstoffgas und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von Cyanwasserstoff.

Die meisten, wahrscheinlich alle, Cyanmetalle haben die Fähigkeit, sich unter einander in bestimmten, indessen bei ungleichen Metallen verschiedenen Proportionen zu verbinden. Die von den Alkalicyanüren mit anderen Cyanüren gebildeten Doppelcyanüre sind in Wasser löslich und krystallisirbar; sie entstehen durch Auflösung des andern Cyanürs in der Lösung des alkalischen Cyanürs. So z. B. lösen sich die Cyanüre von Gold, Palladium, Platin, Silber, Nickel, Kupfer, Zink, Eisen etc. mit Leichtigkeit in einer Lösung von Cyankalium auf. Aus diesen Verbindungen werden jene Metalle nicht durch kaustische und kohlensaure Alkalien oder Chlorüre ausgeschieden; aus den Eisendoppelcyanüren wird das Eisen selbst nicht durch Schwefelalkalien gefällt. Die Doppelcyanüre, welche die Cyanüre der übrigen (schweren) Metalle unter sich bilden, sind, wie es scheint, alle in Wasser unlöslich, und entstehen als Niederschläge durch wechselseitige Zersetzung eines Alkalidoppelcyanürs mit dem aufgelösten Salz eines andern Metalls. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür ($2KCy_2 + FeCy_2$) bildet mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd essigsaures Kali und Bleieisencyanür ($2PbCy_2 + FeCy_2$), welches sich als weifser Niederschlag abscheidet. Die Alkalicyanüre in diesen Verbindungen können also durch Aequivalente der Cyanüre von anderen Metallen vertreten werden. Bei einigen dieser Doppelcyanüre hat man gefunden, dass diese Vertretung sogar durch Cyanwasserstoff geschehen kann. So z. B. giebt es ein dem Kaliumeisencyanür analog zusammengesetztes Wasserstoffeisencyanür $= 2H_2Cy_2 + FeCy_2$. Diese Wasserstoffdoppelcyanüre verhalten sich merkwürdigerweise wie Säuren, sie sind im Wasser löslich, haben einen sauren Geschmack, reagiren auf Pflanzenfarben sauer und treiben aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus; die Blausäure darin hat gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren.

Die Doppelcyanüre gehen wieder unter sich Verbindungen ein. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür, so erhält man einen aus kleinen gelblichen Krystallen bestehenden Niederschlag, der aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 1 At. Bariumeisencyanür besteht. Die meisten Niederschläge, die durch wechselseitige Zersetzung von Doppelcyanüren mit Metallsalzen entstehen, sind oder enthalten solche Verbindungen von zwei Doppelcyanüren.

J. L. betrachtet die Doppelcyanüre nicht als Haloïddoppelsalze, wie Berzelius, sondern als einfache Salze, bestehend aus einem Metall in Verbindung mit einem zusammengesetzten Salzbilder oder Radical, welches aus den Elementen des Cyans und dem zweiten Metall des Doppelcyanürs besteht. Die Wasserstoffdoppelcyanüre betrachtet er als die Wasserstoffsäuren dieser Radicale. Nach ihm ist z. B. das Wasserstoffeisencyanür ($2H_2Cy_2 + FeCy_2$) eine Wasserstoffsäure, bestehend aus 2 Aequivalenten Wasserstoff und 1 Aeq. eines Radicals, welches aus 1 At. Eisen, 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff besteht, und welches er Ferrocyan nennt. Sein Aequivalent $= 1328{,}94 = FeC_6N_6$, wird mit Cfy bezeichnet. Die obige Verbindung ist hiernach die Ferrocyanwasserstoffsäure $=$ Cfy $+ 4H$; das Kaliumeisencyanür, das durch Sättigung dieser Säure

Digitized by Google

mit Kali erhalten werden kann, ist Ferrocyankalium = Cfy + 2K, die Bleiverbindung Ferrocyanblei = Cfy + 2Pb. Die oben erwähnten Verbindungen der Doppelcyanüre unter einander sind Ferrocyanmetalle, z. B. Ferrocyankalium, worin das eine Atom Kalium durch 1 Atom Barium ersetzt ist.

Die Cyanüre der Alkalien bilden mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen Doppelverbindungen. *Wr.*

Cyanmethyl s. Methylcyanür.

Cyannaphta, Cyanwasserstoffäther, s. Cyanäthyl.

Cyanoil, *cyanoïle*, nennt Rossignon ein von ihm entdecktes, bei der Gährung ausgepresster Mandelkuchen, so wie mancher, blausäurehaltiger Kernfrüchte sich erzeugendes, flüchtiges Oel.

Zur Darstellung des Cyanoils breitet man zerquetschte und befeuchtete Mandelkuchen auf Papier aus, bis die Masse in Gährung kommt. Man destillirt nun die gegohrne Masse vorsichtig und fängt das Uebergehende, welches anfangs etwas Essigsäure enthält, in einer Kalilauge enthaltenden Vorlage auf. Das Cyanoil schwimmt auf letzterer in Gestalt gelblicher Tropfen, die zuerst mit Chlor behandelt, dann nochmals über Kali rectificirt werden. Auch wenn man den Mandelbrei mit Käse gähren lässt, erhält man Cyanoil.

Es ist farblos, ölartig, den bitteren Mandeln ähnlich riechend, etwas herb und scharf schmeckend, unlöslich in Wasser, von einem spec. Gewicht = 1,009, mit purpurrother Flamme brennend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern; von Kali, Chlor, Brom und Jod wird es nicht (?) zersetzt; mit Salpetersäure mischt es sich in allen Verhältnissen und löst Camphor, Naphtalin und Wachs auf. Nach Rossignon besteht dieses, einer nähern Untersuchung noch entgegensehende Product in 100 Thln. aus 69,42 Kohlenstoff, 10,54 Wasserstoff, 7,02 Sauerstoff und 13,02 Stickstoff (*Compt. rend. T. XIII. p.* 61.) *Wl.*

Cyanoform syn. mit Formylcyanid.

Cyanphosphor, eine noch problematische Verbindung, die nach Canedella*) entstehen soll, wenn man 20 Thle. Quecksilbercyanid mit 5 Thln. Phosphor in einer Glasröhre erhitzt, wobei sehr leicht gefährliche Explosionen entstehen. Der Cyanphosphor ist weifs, ohne bestimmte Form, riecht stechend nach Phosphor und Cyan und verflüchtigt sich in offenen Gefäfsen von selbst. Mit Wasser zersetzt er sich in Cyanwasserstoff und phosphorige Säure, dem zufolge er P_2Cy_6 wäre. *Wr.*

Cyansäure, *Acidum cyanicum*, Verbindung von Cyan mit Sauerstoff; entdeckt von Wr.**).

Formel: C_2N_2O, Zeichen: Cy_2O.

---

*) Annal. der Pharm. 18. p. 70.

**) Gilbert's Annalen 71. p. 95. 73. p. 157. Poggend. Annal. 1. p. 117. 6. p. 385. 20. p. 369.

Digitized by Google

Zusammensetzung (Wr.):

1 Aeq. Cyan	328,75	76,68	=	2 At. C	35,39
				2 » N	41,29
1 » Sauerstoff	100,00	23,32	=	1 » O	23,32
1 At. Cyansäure. =	428,75	100,00			100,00

Im wasserhaltigen Zustande:

1 At. Cyansäure	428,75	79,22	=	2 At. C	28,03
				2 » N	32,71
1 » Wasser	112,48	20,78	=	2 » H	2,29
				2 » O	36,97
1 At. Cy_2Oh =	541,23	100,00			100,00

Die Cyansäure entsteht nicht durch unmittelbare Oxydation von freiem Cyan, sie bildet sich aber sehr leicht unter folgenden Umständen:

1) Wenn Cyangas von den Lösungen der kaustischen Alkalien und Erden aufgenommen wird, wobei die Hälfte des Alkalis mit der Hälfte des Cyans ein Cyanür, und die andere Hälfte ein cyansaures Salz bildet, indem die zweite Hälfte des Cyans mit dem Sauerstoff der einen Alkali-Hälfte in Verbindung tritt.

2) Wenn man wasserfreies kohlensaures Alkali in Cyangas oder mit einem wasserfreien Cyanmetall, z. B. mit Quecksilbercyanid, bis zum schwachen Glühen erhitzt, wodurch man ein geschmolzenes Gemenge von Cyanür und cyansaurem Salz erhält.

3) Wenn die Cyan-Alkalimetalle bei Luftzutritt geschmolzen oder mit leicht reducirbaren Oxyden, mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen vermischt und erhitzt werden (s. cyansaures Kali).

4) Wenn man in geschmolzenes Kalihydrat so lange Melam, Ammelin oder Ammelid einträgt, als es noch davon aufnimmt. Die geschmolzene klare Masse erstarrt beim Erkalten zu reinem cyansauren Kali (J. L.).

Die Cyansäure ist nicht im wasserfreien Zustande bekannt. Aber selbst die wasserhaltige Säure lässt sich nicht direct auf die gewöhnliche Weise aus ihren Salzen darstellen, weil sie sich, geschieden von den Basen, mit dem anwesenden Wasser fast augenblicklich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Es giebt bis jetzt nur einen einzigen Weg, auf dem die wasserhaltige Säure mit Sicherheit rein dargestellt werden kann, nämlich durch Erhitzen der Cyanursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Cyansäure und setzt sich durch Einwirkung der Wärme in diese um. Man füllt verwitterte und gut ausgetrocknete Cyanursäure in eine Retorte mit langem und möglichst engem Hals und erhitzt nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen. An den Hals fügt man eine Vorlage, die man mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee umgiebt; auch den Retortenhals sucht man möglichst weit hinauf kalt zu erhalten. Die Cyansäure sammelt sich als eine farblose Flüssigkeit an, gewöhnlich etwas unklar durch entstandenes Cyamelid. In dem Retortenhalse findet man gewöhnlich ein Sublimat, bestehend aus einem Gemenge von unveränderter Cyanursäure und Cyamelid. — Mit Anwendung einer angemessenen Abkühlung gelingt vielleicht die Darstellung auch aus cyansaurem Kali oder Bleioxyd durch Zersetzung mit trocknem Chlorwasserstoffsäure- oder

Schwefelwasserstoffgas, auf die Art, wie bei der Darstellung der concentrirten Ameisensäure beschrieben worden ist (Thl. I. S. 296).

Die Cyansäure ist ein farbloses, dünnes Liquidum; sie hat einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu seyn und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht und lange gasförmig zu erhalten. Ihr Dampf reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, reizt die Augen sogleich zu starkem Thränen und verursacht an den Händen heftiges Beifsen. Wenige Materien wirken so ätzend, wie diese Säure; der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt darauf in einem Augenblicke und unter heftigen Schmerzen eine weifse Blase. Sie ist mindestens eben so gefährlich zu handhaben wie die concentrirte Flusssäure. — Ihr Dampf ist nicht entzündbar.

Diese liquide Säure ist von sehr geringer Beständigkeit. Aus der Kältemischung herausgenommen, wird die Säure, sobald das Gefäfs die gewöhnliche Lufttemperatur anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiförmig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, dass sie umhergeschleudert wird und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäfses befürchtet. Die Säure findet man hierauf in eine trockne, geruchlose, schneeweifse Substanz, in Cyamelid verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft, Feuchtigkeit und Druck ganz unabhängigen Metamorphose sind kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Bei 0^0 geht sie langsamer und ohne Explosionen vor sich.

Wasser absorbirt den Cyansäuredampf momentan, indem es sich damit zersetzt und Ammoniak und Kohlensäure bildet, die unter Aufbrausen entweicht. 1 At. wasserhaltige Cyansäure verwandelt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Kohlensäure. Da sich das entstandene Ammoniak mit der nachfolgenden Säure sättigt, so erhält man beim nachherigen Abdampfen der Flüssigkeit Harnstoff. Leitet man den Dampf in Eis, so schmilzt es rasch zu einer stark riechenden Auflösung von Cyansäure in Wasser. Ueber 0^0 fängt sie an, stark aufzubrausen und sich auf die obige Weise zu zersetzen. In beiden Fällen bildet sich zugleich etwas Cyamelid. *Wr.*

Cyansaure Salze. Nur wenige sind bekannt. Sie sind erkennbar an der Eigenschaft, mit stärkeren Säuren unter Aufbrausen Kohlensäuregas zu entwickeln, welches von einer Portion unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letztern hat. Die Flüssigkeit entwickelt nachher mit Alkalihydrat Ammoniak. Die cyansauren Salze der fixen Alkalien vertragen Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser aufgelöst, verwandeln sie sich, namentlich in der Wärme, in kurzer Zeit in Bicarbonate und abdunstendes Ammoniak.

Zusammensetzung der bekannten cyansauren Salze.

	Atomgewicht.	Säure.	Base.
Cy_2O, KO	1018,67	42,09	57,91
Cy_2O, BaO	1385,63	30,94	69,06
Cy_2O, PbO	1823,25	23,51	76,49
Cy_2O, AgO	1880,36	22,80	77,20

Cyansaures Ammoniumoxyd, Cy_2O, N_2H_8O oder Cy_2O, N_2H_6 + aq. ist noch nicht im festen Zustande bekannt. In aufgelöster

Form bildet es sich durch Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von Salmiak, oder von cyansaurem Bleioxyd mit Ammoniak. Die Lösung verhält sich wie ein cyansaures Salz. Erwärmt man sie aber oder lässt sie auch nur freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das Salz in krystallisirenden Harnstoff, einen Körper, der dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das cyansaure Ammoniumoxyd (s. Harnstoff). — Lässt man den Dampf von Cyansäure in einem trocknen Gefäfse mit trocknem Ammoniakgas zusammentreten, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem schneeweifsen Pulver. Dies ist ein wirkliches cyansaures Ammoniak mit Ueberschuss an Base. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt es Ammoniak und setzt sich dabei in Harnstoff um. Dieselbe Veränderung erleidet es auch in trockner Form allmählig an der Luft, beim Erwärmen sogleich; in Ammoniakgas erhält es sich unverändert.

Cyansaurer Baryt, Cy_2O, BaO, entsteht durch Sättigen von Barythydrat mit Cyangas und nachherige Zersetzung des Cyanbariums durch Kohlensäuregas; oder durch Vermischen der concentrirten Lösungen von cyansaurem Kali und essigsaurem Baryt und nachherigen Zusatz von Alkohol. Am besten erhält man es durch Erhitzen des cyanursauren Baryts in einer Retorte bis zum Schmelzen. Die zurückbleibende geschmolzene Masse ist cyansaurer Baryt. Vielleicht lässt es sich auch durch Glühen von Bariumeisencyanür (erhalten durch Zersetzung von Bleieisencyanür mit Schwefelbarium) vortheilhaft darstellen. Es krystallisirt in kleinen Prismen. Seine Lösung in Wasser wird beim Abdampfen zersetzt in kohlensauren Baryt und Ammoniak.

Cyansaures Bleioxyd, Cy_2O, PbO, entsteht durch Fällung von essigsaurem Blei mit cyansaurem Kali. Das Salz bildet einen aus feinen Krystallnadeln bestehenden weifsen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

Cyansaures Kali, Cy_2O, KO. Man erhält es am besten nach einer der beiden folgenden Methoden:

a) Man vermischt sehr innig 6 Thle. durch Erhitzen in einem eisernen Gefäfse entwässertes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit 2 Thln. völlig trocknem kohlensauren Kali und hierauf mit 8 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein. Dieses Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei sehr gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisensalzen kein Blau mehr giebt. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird auch das Cyan des Eisencyanürs, das sonst verloren gehen würde, als cyansaures Kali erhalten. Die schwarze Masse wird nach dem Erkalten fein gerieben, in einem Kolben mit dem mehrfachen Volumen Weingeist von etwa 80 Proc. übergossen, damit ¼ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heifs von der noch ungelösten festen Masse auf ein Filtrum abgegossen. Beim Erkalten setzt sich das cyansaure Kali in Gestalt feiner Krystallblättchen in grofser Menge ab. Man giefst den Weingeist davon ab und zurück auf die Masse, die damit von neuem ausgekocht wird. Dies wiederholt man unter Ersetzung des verdunstenden Alkohols so oft, als noch cyansaures Kali von neuem auskrystallisirt. Man lässt das Salz auf einem Filtrum gut abtropfen, drückt es aus, wäscht es einigemal mit kaltem starken Alkohol ab, presst es abermals aus und lässt es dann bei 100° oder im leeren Raume über Schwefelsäure rasch trocknen. Es muss in vollkommen trocknen

und dicht schliefsenden Gefäfsen verwahrt werden, weil es sich mit Feuchtigkeit äufserst leicht in Ammoniak und Bicarbonat verwandelt (Wr.).

b) Man bringt rohes Cyankalium*) in einem Thontiegel zum Schmelzen und trägt nach und nach in kleinen Portionen fein geriebene und gut getrocknete Bleiglätte hinein. Das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reducirt, indem sich das Cyankalium zu cyansaurem Salz oxydirt. Man verstärkt zuletzt die Hitze, damit sich das Blei geschmolzen ansammelt, gieſst die Masse, die wesentlich aus cyansaurem Kali besteht, aus, reibt sie zu feinem Pulver und kocht sie, wie oben, wiederholt mit Weingeist aus (J. L.).

Das cyansaure Kali krystallisirt in dünnen, durchsichtigen Blättchen; seine Krystallform ist nicht untersucht. Es schmeckt kühlend wie Salpeter; es ist ohne Zersetzung leicht schmelzbar. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösung fängt bald an, nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmählig gänzlich zersetzt, und zuletzt schieſsen Krystalle von Kali-Bicarbonat an. Durch Erhitzen geht diese Zersetzung sogleich vor sich. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Wird seine concentrirte Lösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so scheidet sich cyanursaures Kali ab. Kalium löst sich in dem schmelzenden Salze ruhig auf und bildet damit Kali und Cyankalium.

Cyansaures Silberoxyd, Cy_2O, AgO, wird durch wechselseitige Zersetzung als weiſser Niederschlag erhalten; ist in siedendem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse wird es schwarz, schmilzt und verwandelt sich unter Feuererscheinung in Silbercyanür (Ag_2Cy_2). In Ammoniak ist es leicht löslich; aus der Lösung schieſst es beim Verdunsten in Verbindung mit Ammoniak in groſsen, halbdurchsichtigen Krystallblättern an. An der Luft und in Wasser verlieren sie das Ammoniak und werden undurchsichtig. *Wr.*

Cyan-Schwefelwasserstoff. — Cyangas und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich in zweierlei Verhältnissen und bilden eine krystallisirte gelbe Verbindung, entdeckt von Gay-Lussac**), und eine krystallisirte orangerothe, entdeckt von Wr.***). Ihre Zusammensetzung ist von Völckel festgestellt worden†).

1) Die rothe Verbindung. Formel: $C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2S + H_2S$. Das eine Wasserstoffaequivalent darin kann durch Metalle vertreten werden. Sie entsteht, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Wasser oder am besten in Alkohol leitet, in dem Verhältniss, dass das Schwefelwasserstoffgas beständig im Ueberschuss ist. Der Alkohol färbt sich zuerst gelb, dann allmälig lebhaft gelbroth, und nun scheidet sich der rothe Körper in kleinen Krystallen ab. Nachdem man die Einleitung des Cyangases unterbrochen hat, leitet man noch eine Zeit-

*) Um es zu erhalten, erhitzt man Blutlaugensalz in einem eisernen Topfe, bis es alles Wasser verloren hat, vermischt 8 Thle. davon innig mit 3 Theilen trocknem kohlensauren Kali und schüttet die Masse auf einmal in einen vorher schwach glühend gemachten Thontiegel. Man erhält sie so lange im Schmelzen, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten weifs wird. Man gieſst dann die Masse, die ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali ist, von dem reducirten Eisen ab (J. L.).

**) Annales de Chim. 95. p. 136.

***) Poggend. Annal. 3. p. 177 u. 24. p. 167.

†) Annal. der Ch. u. Pharm. 38. p. 314.

Digitized by Google

lang Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, weil sonst zugleich auch die gelbe Verbindung entsteht. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol reinigt man die Krystalle von etwas anhängendem Mercaptan.

Dieser Körper bildet kleine glänzende Krystalle von sehr schöner orangerother Farbe. In kaltem Wasser ist er kaum löslich. Wenn er sich im Wasser bildet, so scheidet er sich in dicken, aus feinen Krystallnadeln bestehenden orangegelben Flocken ab. Beim gelinden Erhitzen sublimirt er sich zum Theil unverändert, zum Theil zersetzt er sich und giebt viel Schwefelammonium und Kohle. Mit metallischem Kupfer erhitzt, giebt er sehr viel Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst, von Wasser wird er wieder unverändert gefällt. Schwefligsaures Gas, Chlorwasserstoffgas und Chlorgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Wird er aber mit Salzsäure gekocht, so wird er, unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 Atomen Wasser, in Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Seine Lösung in Alkohol giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit Cyanquecksilber einen weifsen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schwarzgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher letztere sich bald nachher, unter Entwickelung von Cyangas, in schwarzes Schwefelsilber verwandelt.

In verdünnter kalter Kalilauge löst sich der rothe Körper zu $KS + C_2N_2H_2S$ auf; Säuren scheiden ihn wieder unverändert ab. Erhitzt man ihn mit concentrirter Kalilauge, so wird er zerstört und man findet in der Auflösung Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Ganz anders wirkt eine siedendheifse verdünnte Kalilauge. Beim Kochen damit erhält man Ammoniak, Schwefelkalium und oxalsaures Kali. In dem erstern Falle wird also aller Wasserstoff von 2 At. des Körpers mit dem Sauerstoff von 4 At. Kali als Wasser abgeschieden, in dem andern Fall zersetzt sich 1 At. des Körpers mit 2 At. Kali und 1 At. Wasser und bildet 2 At. Schwefelkalium, 1 At. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak. Dieses letztere Verhalten, so wie das mit Salzsäure, ist ganz analog dem Verhalten des Oxamids; in der That haben auch beide einerlei Zusammensetzungsweise, der rothe Körper kann als Oxamid betrachtet werden, worin die 2 Sauerstoffatome durch Schwefelaequivalente vertreten sind (Völckel). Von Ammoniak wird er nicht verändert, weder vom liquiden, noch vom trockenen, was auffallend genug ist.

Die Bleiverbindung, $PbS + C_2N_2H_2S$, ist ein lebhaft gelbes Pulver, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Man erhält sie am besten durch Fällen einer kalten Lösung des rothen Körpers in Alkohol mit essigsaurem Blei, von dem man einen Ueberschuss vermeiden muss, weil dadurch der Niederschlag partiell zersetzt zu werden anfängt. Er darf nicht in der Wärme getrocknet werden. Schon beim Kochen mit Wasser verwandelt er sich in schwarzes Schwefelblei; es entweicht dabei Cyangas und in dem Wasser findet man nachher sowohl den rothen als den gelben Körper. — Verbindungen mit anderen Metallen sind nicht untersucht.

2) Die gelbe Verbindung. Formel: $C_4N_4H_6S_3 = H_2S + 2C_2N_2H_2S$. Gay-Lussac erhielt sie, indem er 2 Volumina Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber zusammenliefs. Die Gase wirken nur in feuchtem Zustand auf einander; die Verbindung condensirt sich allmälig in feinen hellgelben Krystallnadeln. In Auflösung erhält man sie leicht, wenn man die beiden Gase, das Cyangas im Ueber-

Digitized by

schuss, zusammen in Alkohol leitet. Allein sie ist so unbeständig, dass sie beim Verdunsten des Alkohols fast gänzlich zersetzt und in eine braune schwefelhaltige Substanz verwandelt wird. Zu Kali verhält sie sich ganz wie die rothe Verbindung. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie sogleich Schwefelsilber und Cyangas. Ihre Lösung wird weder von neutralem, noch von basischem essigsauren Blei gefällt. Mit essigsaurem Kupferoxyd giebt sie einen braungelben Niederschlag, der sich aber rasch zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist aus dem von G.-L. angegebenen Volumverhältniss berechnet. Verdoppelt man in ihrer Formel die Atome, so bekommt man die Formel des Allantoïns, worin die Sauerstoffatome durch Schwefelaequivalente vertreten sind. *Wr.*

Cyanstickstoff, soll entstehen, wenn man Chlorstickstoff mit einer Lösung von Cyankalium übergiefst. Das sich hierbei entwickelnde, durch Berührung mit Phosphor explodirende Gas, welches den Cyanstickstoff enthalten soll, war wahrscheinlich nichts Anderes, als Stickgas mit darin abgedunstetem Chlorstickstoff. — Jodstickstoff wird von Cyankalium ohne Farbe und wahrscheinlich unter Bildung von Formyljodid, ameisensaurem Kali und Jodammonium aufgelöst *). *Wr.*

Cyansulfid, Cyansulfidwasserstoff etc. s. Schwefelcyanwasserstoff.

Cyanurin, ist von Braconnot ein in krankhaftem Harn zuweilen vorkommender blauer Farbestoff genannt worden. Seine eigentliche Natur ist nicht näher bekannt; man weifs nur, dass es ein organischer Körper ist. Uebrigens scheinen verschiedene blaue Körper im Harn vorkommen zu können, da die Beobachter die Eigenschaften davon verschieden angeben. Der von Braconnot **) beobachtete, war nach dem Abfiltriren und Auswaschen ein sehr feines, dunkelblaues, geschmack- und geruchloses Pulver, in Wasser wenig löslich, etwas mehr, mit grünlicher Farbe in Alkohol, der beim Erkalten ein blaues krystallinisches Pulver absetzte. Beim Erhitzen gab er kohlensaures Ammoniak und Brandöl. In kohlensaurem Kali war er unlöslich, in kaustischem wenig löslich, dagegen leicht löslich in Säuren, die ihn roth färbten. Nach dem Neutralisiren und Verdunsten der Säure blieb eine schön carminrothe Masse, aus der Alkalien wieder den blauen Farbestoff abschieden. Der davon abfiltrirte Harn gab beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag, der sich aber zu Reagentien wie der blaue verhielt. Braconnot nannte ihn Melanurin. Vielleicht war diese Substanz nichts Anderes, als ein nach dem Genusse von farbigen Früchten, z. B. schwarzen Kirschen, in den Harn übergegangener Farbestoff. — Nach Spangenberg ***) bestand der schön blaue Niederschlag aus einem blauen Harn aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Harnsediments mit 29 Proc. seines Gewichtes an blauem Farbestoff, der sich durch kochenden Alkohol ausziehen liefs. Diese Lösung war blau und hinterliefs beim Abdampfen den Farbestoff ohne Zeichen von Krystallisation. Auch in warmem Aether war er löslich; aus beiden Lösungen wurde er durch Wasser gefällt. Alkalien waren ohne Wirkung darauf. Von Salpetersäure wurde er zerstört, von conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgelöst. Salzsäure war ohne Wirkung. Beim

*) Millon in Annal. de Ch. et de Ph. 59. p. 75.
**) Annal. de Ch. et de Ph. 29. p. 252 (Schweigger's Journ. 46. p. 340).
***) Schweigger's Jahrb. d. Chem. u. Phys. 17. p. 487.

Digitized by Google

Erhitzen schmolz er und nach dem Verbrennen hinterliefs er eine kleine Menge Knochenerde. — Nach dem Verschlucken von Dinte und nach dem längern innern Gebrauch von Eisenoxydul will man den Harn blau gefärbt und das darin sich absetzende blaue Sediment als Berlinerblau erkannt haben[1]). *Wr.*

Cyanursäure, *Acidum cyanuricum.* Formel der verwitterten wasserhaltigen Säure: $C_6N_6H_6O_6 = C_6N_6O_3 + H_6O_3$ oder $Cy_6O_3 + 3\ H_2O$.

Zusammensetzung derselben (J. L. u. Wr.):

6 Atome	Kohlenstoff . .	455,12 .	28,03
6 »	Stickstoff . . .	531,12 .	32,71
6 »	Wasserstoff . .	37,44 .	2,29
6 »	Sauerstoff . . .	600,00 .	36,97
1 At. $Cy_6O_3 + 3\ H_2O$	=	1623,68 .	100,00

Die wasserhaltige Cyanursäure hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserhaltige Cyansäure.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und ist dem festen Cyanchlorid proportional. Die 3 Wasseratome in der wasserhaltigen Säure können durch andere Basen ganz oder theilweise vertreten werden (J. L.). Die an Metalloxyde gebundene wasserfreie Säure hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserfreie Cyansäure, aber ein 3mal gröfseres Aequivalentgewicht = 1286,25.

Die aus Wasser krystallisirte wasserhaltige Säure ist = $Cy_6O_3 . 3\ H_2O + 4$ aq. und enthält 21,69 Proc. Krystallwasser, welches noch unter 100° weggeht.

Die Cyanursäure ist zuerst von Scheele bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet und unter dem Namen Brenzharnsäure beschrieben worden*). 1827 wurde sie von Serullas entdeckt bei der Zersetzung des festen Cyanchlorids mit Wasser, und von ihm Cyansäure genannt**). Später entdeckte Wr. ihre Bildung aus Harnstoff***) und J. L. ihre Bildung aus Melam, Melamin, Ammelid, Ammelin und aus cyansaurem Kali bei dessen Zersetzung mit Essigsäure†). Durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von J. L. und Wr. wurden ihre Eigenschaften und Zusammensetzung genauer erforscht††). Zuletzt ist sie von J. L. als dreibasische Säure erkannt und charakterisirt worden†††).

Die Bereitung der Cyanursäure geschieht nach einer der folgenden Methoden:

1) Man digerirt das feste Cyanchlorid = Cy_6Cl_6 (Seite 389) bis zu seiner vollständigen Auflösung mit einer gröfsern Menge Wassers, wobei es sich in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Die letztere wird gröfstentheils durch Abdampfen, ihre letzten Antheile durch Abwaschen der herauskrystallisirten Cyanursäure mit kaltem Wasser entfernt.

---

[1]) Journ. de Chim. med. 1. p. 330.
*) Opuscula 2. p. 77.
**) Poggend. Annal. 14. p. 450.
***) Poggend. Annal. 15. p. 619.
†) Annal. der Pharm. 10. p. 1.
††) Poggend. Annal. 20. p. 369.
†††) Annal. der Pharm. 26. p. 121.

2) Man erhitzt Harnstoff vorsichtig bis über seinen Schmelzpunkt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weifse oder grauliche trockne Masse verwandelt ist. Diese ist unreine, ammoniakhaltige Cyanursäure. Man löst sie in kochender verdünnter Kalilauge auf, mischt eine kleine Menge unterchlorigsaures Alkali hinzu, versetzt dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf die Cyanursäure in farblosen Krystallen anschiefst. Oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf ein gleiches Volumen Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem umkrystallisirt werden. Bei beiden Verfahrungsweisen darf man nicht zu viel Chlor oder Salpetersäure, und überhaupt die starken Säuren nicht zu lange auf die Cyanursäure wirken lassen, weil sonst ein grofser Theil derselben zerstört wird. 3 At. Harnstoff $= 3 \times C_2N_4H_8O_2$ enthalten die Elemente von 1 Aeq. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, zu welchen beiden Verbindungen sich die Bestandtheile unter dem Einfluss der Wärme umsetzen.

3) Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf, giefst die Auflösung in die 20 — 30 fache Menge Wassers und erhält diese Flüssigkeit so lange (mehrere Tage) in einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe durch Ammoniak keinen weifsen Niederschlag mehr giebt Man dampft alsdann zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle wie oben. Bei der Auflösung des Melams $= C_{12}N_{22}H_{18}$ in Schwefelsäure wird es in Ammoniak und Ammelid $= C_{12}N_{18}H_{18}O_6$ verwandelt, welches beim weiteren Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure übergeht.

Die Cyanursäure krystallisirt aus Wasser in schiefen rhombischen Prismen, sie ist farblos und geruchlos, schmeckt nur schwach und röthet nur schwach Lackmus. In trockner Luft oder in gelinder Wärme, selbst unter Wasser, verwittern die Krystalle und verlieren 21,69 Proc. Wasser. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; von siedendem braucht sie 24 Thle. Ohne Krystallwasser erhält man sie, in niedrigen Quadratoctaëdern krystallisirt, aus ihrer heifs gesättigten Auflösung in Salz- oder Salpetersäure. Durch längeres Kochen mit diesen Säuren wird sie in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt. Beim Erhitzen für sich setzt sie sich gerade auf in wasserhaltige Cyansäure um (s. d. Art.). 1 At. Cyanursäure verwandelt sich in 3 At. wasserhaltige Cyansäure. Ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung und sublimirt sich. Sie ist nicht giftig. *Wr.*

Cyanursaure Salze, *Cyanurates*. Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in der (verwitterten) wasserhaltigen Säure durch 3 At. Wasser repräsentirt sind. Durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Wassers durch die Oxyde der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser; Salze mit 3 At. eines schwer reducirbaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Eines ihrer Silbersalze dagegen enthält 3 At. Silberoxyd ohne Wasser, es hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie das cyansaure Silberoxyd (J. L.)

Diese Salze scheinen alle krystallisirbar zu seyn, selbst die als Niederschläge gebildeten erscheinen unter dem Mikroskope krystallisirt. Sie werden durch Salzsäure und Salpetersäure, unter Abscheidung der Säure,

vollständig zersetzt. Die Salze mit alkalischer Basis geben beim Erhitzen wasserhaltige Cyansäure, cyansaures Ammoniak, Kohlensäure und Stickgas, und hinterlassen ein cyansaures Salz.

Cyanursaures Aethyloxyd, Cyansäureäther, $C_{24}N_{12}H_{42}O_{15}$ = 2 Cy_6O_3, 3 AeO, 6 aq. Von J. L. und Wr. entdeckt*). Man leitet den Dampf von Cyansäure in ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether und lässt es nach der Sättigung 24 Stunden lang stehen; wobei sich der Cyanursäureäther in Krystallen vollkommen absetzt. Er bildet sich ebenso gut bei Anwendung blofs von Alkohol, der sich dabei bis zum Sieden erhitzt und die Verbindung sogleich als ein weifses Krystallpulver absetzt. Von anhängendem Cyamelid und Harnstoff reinigt man sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder Wasser.

Diese Aetherverbindung bildet farblose, klare, perlmutterglänzende Prismen, geruch- und geschmacklos, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Wasser, mit dem sie sich nur schwierig benetzen. In kochendem Wasser ist sie in gröfserer Menge, jedoch nur langsam löslich; beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil in feinen, langen, undurchsichtigen, moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen ab. Die schönsten Krystalle erhält man beim langsamen Erkalten aus der heifs bereiteten Lösung in einem Gemische von Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind ohne Reaction auf Lackmus und auf Metallsalze. In der Wärme schmilzt dieser Körper sehr leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. An offener Luft verflüchtigt sich hierbei ein Theil als geruchloser Rauch, der sich in der Luft oder auf der noch übrigen Masse zu sehr voluminösen, leichten Krystallnadelflocken condensirt. Der Dampf verbrennt mit einer ähnlich gefärbten Flamme wie Cyangas. In einer Retorte erhitzt zerlegt sich diese Verbindung in Alkohol und Wasser, welche überdestilliren und in Cyanursäure, welche zurückbleibt. Durch Erhitzen mit Alkalien wird er in Alkohol und cyan- und cyanursaures Salz zerlegt; von Ammoniak jedoch wird er nicht verändert. Von heifser Schwefelsäure und Salpetersäure wird er ohne Zersetzung dieser Säuren aufgelöst.

Cyanursaures Methyloxyd, $C_{18}N_{12}H_{30}O_{15}$ = 2 Cy_6O_3, 3 MeO, 6 aq., von Richardson**) dargestellt durch Einleiten des Dampfes von wasserhaltiger Cyansäure in Holzalkohol (Methyloxydhydrat). Farblose schmale Prismen, löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist, neutral, zersetzt sich beim Erhitzen in Cyanursäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak; nur ein kleiner Theil sublimirt sich unverändert. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Holzalkohol und cyansaures und cyanursaures Kali.

Cyanursaures Ammoniumoxyd, $Cy_6O_3 . N_2H_8O + 3\ H_2O$ (im leeren Raume getrocknet). Weifse glänzende Prismen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren. In Wasser schwer löslich; die Lösung riecht nach Ammoniak.

Cyanursaurer Baryt, $Cy_6O_3 + (BaO . 2H_2O) + 2$ aq., entsteht durch Eintropfen von Barytwasser in eine siedend heifse Lösung der Säure, so dass diese noch im Ueberschuss bleibt. Das Salz, welches fast unlöslich ist, scheidet sich allmälig in kleinen, glänzenden Prismen ab. Bei 250° verliert es 8,7 Proc. oder 2 At. Wasser. Giefst man umge-

*) Poggend. Annal. 20. p. 395.
**) Annal. der Pharm. 23. p. 138.

kehrt die heifse Lösung der Säure in einen Ueberschuss von Barytwasser, so entsteht ein aus mikroskopischen Krystallen bestehender, pulveriger Niederschlag, der $Cy_6O_3 + (2\,BaO\,.\,H_2O) + 2$ aq. ist. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen einer siedenden Lösung der Säure mit Chlorbarium und nachherigen Zusatz von Ammoniak. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch essigsauren Baryt. Bei 200° fängt es an, das Krystallwasser zu verlieren, welches 6,3 Proc. oder 2 At. beträgt. Beim weiteren Erhitzen giebt das wasserfreie Salz Ammoniak und dann Cyansäure und hinterlässt geschmolzenen cyansauren Baryt.

Cyanursaures Bleioxyd, $Cy_6O_3 + 3\,PbO + 2$ aq. Entsteht, wenn man eine siedend heifse Lösung der Säure mit einer heifsen Lösung von neutralem oder von basischem essigsauren Bleioxyd vermischt, wobei sich das Salz nach wenigen Augenblicken in Gestalt eines pulverigen Niederschlags abscheidet. Am besten ist es, das basische Salz anzuwenden, weil die Essigsäure in dem Mafse, als sie frei wird, die vollständige Abscheidung des Salzes verhindert. Man erhält es von derselben Zusammensetzung, wenn man frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd mit einem grofsen Ueberschusse von Cyanursäure kocht. In Masse zeigt es eine blass gelbliche Farbe. Bei starker Vergröfserung betrachtet, besteht es aus klaren Prismen mit sehr schief angesetzter Endfläche, oft zu Zwillingen oder farrnkrautartig verwachsen. Erst bei 240° fängt es an, Wasser zu verlieren; die 2 At. Krystallwasser betragen 3,95 Proc. Die letzten Antheile gehen aber erst bei einer Temperatur weg, wobei sich zugleich Ammoniak zu entwickeln anfängt. Beim stärkeren Erhitzen hinterlässt es reines Bleioxyd, beim Erhitzen in Wasserstoffgas reines Blei.

Cyanursaures Kali, $Cy_6O_3 + (KO\,.\,2\,H_2O)$, entsteht vorzugsweise, wenn eine siedendheifs gesättigte Lösung der Säure unvollständig mit Kali gesättigt wird, wobei es sich in schwer löslichen, glänzenden Würfeln abscheidet. Es entsteht ferner, wenn man eine gesättigte Lösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure vermischt. $Cy_6O_3 + (2\,KO\,.\,H_2O)$ erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man das vorhergehende in Kalilauge auflöst und die Lösung mit Alkohol vermischt. Beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zerfällt es in freies Kali und das vorhergehende Salz.

Cyanursaures Kupferoxyd. Eine heifs gesättigte Auflösung der Säure fällt nicht das essigsaure Kupferoxyd. Beim Sieden des Gemisches entsteht ein grüner, pulveriger Niederschlag, der aber Essigsäure gebunden enthält. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich in der heifsen Lösung der Säure anfangs klar auf, bald aber scheidet sich ein schön hellblaues, pulveriges Salz ab, welches bei 250°, unter Verlust von fast 9 Proc. Wasser, schön grün wird, wie Chromoxyd.

Cyanursaures Silberoxyd, $Cy_6O_3 + (2\,AgO\,.\,H_2O)$, entsteht durch Fällung von salpetersaurem Silber mit einem der beiden Kalisalze. Am besten erhält man es, wenn man eine siedendheifs gesättigte Lösung von Cyanursäure mit dem Silbersalz vermischt und im Sieden eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron zusetzt. Der anfangs flockige, voluminöse weifse Niederschlag wird bald pulverig und schwer. Bei starker Vergröfserung sieht man, dass er aus klaren rhomboëdrischen Krystallen besteht. Am Lichte wird dieses Salz nicht schwarz. Beim Erhitzen entwickelt es viel Cyansäure und wird, ehe es gänzlich zerstört ist, dunkel violett (ein Oxydulsalz?).

Der weifse amorphe, durch Kochen mit der Flüssigkeit aber eben-

Digitized by Google

falls krystallinisch werdende Niederschlag, der durch Fällung von salpetersaurem Silber mit krystallisirtem cyanursauren Ammoniak entsteht, ist ein Ammoniak-Doppelsalz, welches nur 53 Proc. Silber enthält.

Das dreibasische Silbersalz ohne Wasser, $Cy_6O_3 + 3\,AgO$, wird erhalten, wenn man die Silberlösung in eine kochende Lösung von cyanursaurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, gießt und die Flüssigkeit noch längere Zeit im Kochen erhält. Es ist weiß, schwärzt sich nicht am Licht, ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure und bleibt bei 300° unverändert. Bei Glühhitze entwickelt es Kohlensäure und Stickgas und hinterlässt Silbercyanür (J. L.)*).

Wr.

Cyanwasserstoffbenzil, s. d. Art. Benzil Bd. I, S. 729.

Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyansäure, Blausäure, *acide prussique, Cyanidum hydricum, Acidum hydrocyanicum* oder *borussicum*, 1782 von Scheele entdeckt**), 1809 von v. Ittner zuerst im wasserfreien, jedoch nur gasförmigen Zustande dargestellt***), 1815 von Gay-Lussac genau erforscht †).

Aequivalent $= C_2N_2H_2 = 341{,}23$. Zeichen $= H_2Cy_2$.

Zusammensetzung (Gay-Lussac):

1 Aeq. Cyan	328,75	96,342	=	2 At. C	44,459
				2 » N	51,883
1 » Wasserstoff	12,48	3,658	=	2 » H	3,658
1 Aeq. Cyanwssrst.	341,23	100,000			100,000

Die Cyanwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von wasserhaltigen Sauerstoffsäuren oder von Wasserstoffsäuren auf Cyanmetalle. Für die Darstellung der wasserfreien Säure hat man verschiedene Methoden:

1) Gay-Lussac stellte sie auf die Weise dar, dass er in einer tubulirten Retorte auf zerriebenes Quecksilbercyanid concentrirte Chlorwasserstoffsäure goss und den durch gelinde Erwärmung entwickelten Blausäuredampf, zur Befreiung von Wasser und mitfolgenden Spuren von Salzsäure, durch ein angefügtes, mehrere Fuß langes und etwa $^3/_4$ Zoll weites Rohr streichen ließ, dessen erstes $^1/_3$ mit Stückchen von weißem Marmor, die übrigen $^2/_3$ mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren. Die Säure condensirte sich zuerst in diesem Rohr und wurde durch gelinde Erwärmung desselben durch die daran gefügte Ableitungsröhre in das zu ihrer Aufnahme bestimmte, wenigstens mit Eis abgekühlte Gefäß getrieben. Obgleich hierbei, nach der Vorschrift, weniger Salzsäure genommen wurde, als zur gänzlichen Zersetzung des Cyanids erforderlich war, so zersetzte sich doch ein Theil der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, welches letztere Quecksilberchlorid-Ammonium bildete. Bei dieser Bereitungsweise entsteht aus 1 Aeq. Quecksilbercyanid und 1 Aeq. Chlorwasserstoff 1 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Cyanwasserstoff.

---

*) Annal. der Pharm. 25. p. 121.

**) Opuscula 2. p. 148.

***) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freiburg und Constanz 1809.

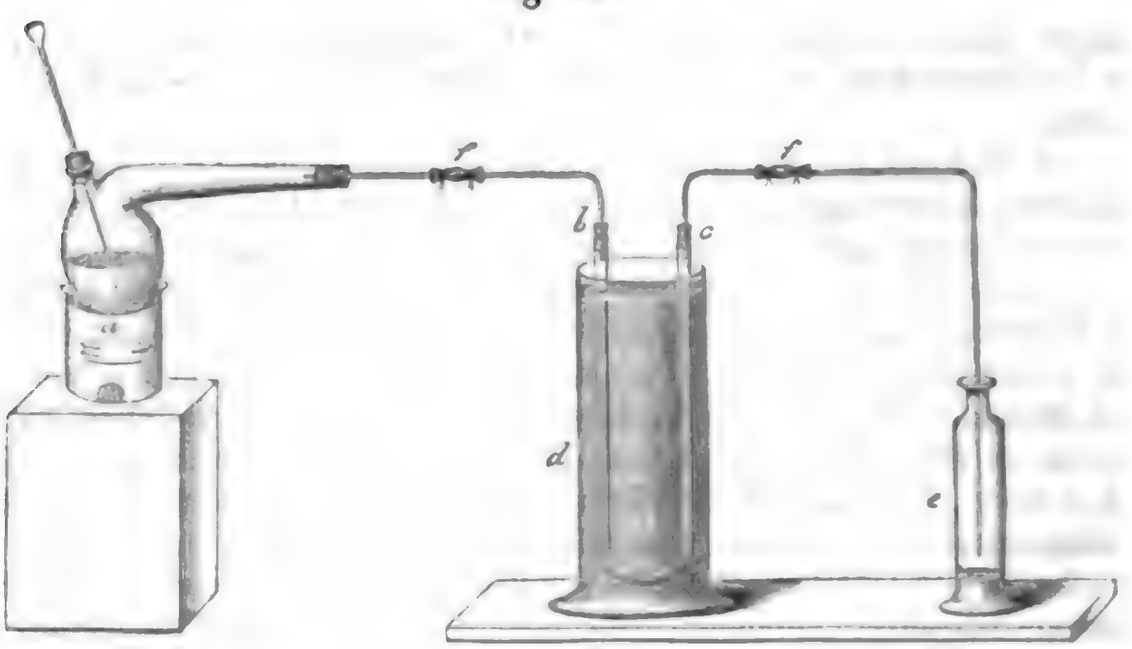
†) Annales de Ch. 77. p. 128 u. 95. p. 136 (Schweigg. 16. p. 1). Berthollet in Annales de Ch. 1. p. 30.

2) Vauquelin*) änderte dieses Verfahren dahin ab, dass er das Quecksilbercyanid, welches sich als Pulver in einem langen Glasrohr befand, durch einen langsamen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgase zersetzte, wodurch es, unter Bildung von wasserfreier Blausäure, in Schwefelquecksilber verwandelt wird. In dem untern Ende der Röhre befand sich kohlensaures Bleioxyd zur Bindung von etwa mitfolgendem Schwefelwasserstoff.

3) Trautwein**) bereitet durch Destillation von 15 Thln. Kaliumeisencyanür mit 9 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser wässerige Blausäure, kühlt diese in einer verschlossenen Flasche stark ab und schüttet nach und nach, unter Vermeidung von Erhitzung, gröblich gepulvertes Chlorcalcium hinein, welches das Wasser aufnimmt und damit eine concentrirte Lösung bildet, von der die darauf schwimmende Blausäure abgegossen werden kann. Durch wiederholtes Zusammenstellen mit frischem Chlorcalcium wird sie ganz entwässert.

4) Das zweckmäfsigste Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisencyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. dieses Salzes mit 3 Thln. reinem kohlehaltigen kohlensauren Kali (geglühtem Weinstein) und 1 Thl. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm und übergiefst sie in einem verschliefsbaren, ganz anzufüllenden Gefäfse mit etwa ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers ***). Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, giefst man die Lösung, wenn sie sich geklärt hat, durch die Trichterröhre in die Retorte *a* des hier abgebildeten Apparats (Fig. 19.). Die Retorte ist ver-

Fig. 19.



mittelst einer Röhrenleitung mit dem zweischenkligen Rohr *b c* verbunden. Jeder Schenkel dieses Rohrs ist ungefähr 18 Zoll lang und ½ bis ¾

*) Annales de Ch. et de Phys. 9. p. 113 und 22. p. 132. (Schweigger's Journ. 25. p. 50. Trommsdorff's Journ. 9. p. 1 und 124.)

**) Buchner's Repert. 11. p. 13.

***) Das p. 180 erwähnte rohe Cyankalium ist hierzu weniger gut anwendbar, weil es wegen seines grofsen Gehaltes an cyansaurem Kali viel Kohlensäuregas entwickelt, welches die Condensation der Blausäure sehr erschwert.

Digitized by Google

Zoll weit. Es ist mit kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, mit Ausnahme des ersten $^1/_3$ von *b*, welches kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium enthält. Dieses Rohr steht in einem gleich hohen cylindrischen Gefäfse *d*. Von dem Schenkel *c* aus geht eine lange und ziemlich enge, rechtwinklig oder sonst beliebig gebogene Gasleitungsröhre in das Gefäfs *e*. Durch die Caoutschukgelenke *f f* wird die Röhrenleitung bei weitem weniger zerbrechlich. Wenn der Apparat auf diese Weise zusammengefügt ist und alle Verbindungen und Körke vollkommen dicht schliefsen, füllt man den Cylinder *d* mit eiskaltem Wasser und setzt die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte schmale und hohe Flasche *e* bis an den Hals in Eis oder Schnee, am besten in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz. Alsdann gieſst man durch die Trichterröhre zu der Cyankaliumlösung in der Retorte nach und nach in kleinen Antheilen ein wieder erkaltetes Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser. Auf 2 Thle. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst ins Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure zugiefsen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingiefst. Vielleicht ist es zweckmäfsiger, statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Weinsäure anzuwenden. Während des Eingiefsens der Säure entwickelt sich schon eine grofse Menge von Blausäure, welche von der Luft im Apparat weggeführt werden würde. Um sie zurückzuhalten, steht das Chlorcalciumrohr in kaltem Wasser und das Condensationsgefäfs in Eis. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, lässt man vermittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder *d* auslaufen und füllt ihn statt dessen mit Wasser von 30° bis 35°. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich condensirte Blausäure verflüchtigt und geht in das Gefäfs *e*. Zugleich bringt man durch untergelegtes Feuer die Masse in der Retorte wieder in gelindes Sieden und unterhält dieses so lange, als noch Blausäure übergeht. Dabei kann man auch das Ableitungsrohr *f*, wenn man es dazu geeignet gebogen hat, seiner Länge nach mit Eis umgeben, wodurch die Blausäure um so sicherer condensirt wird. Ohne Anwendung von Eis darf man es nicht wagen, die wasserfreie Blausäure darzustellen, wie denn überhaupt diese Operation und alle Versuche mit diesem Körper die gröfste Vorsicht und Umsicht erfordern. Ueber die Bereitung der wässerigen Blausäure siehe den folgenden Artikel.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist ein farbloses, sehr dünnflüssiges, leicht bewegliches Liquidum von 0,6967 specif. Gew. bei + 18°. Sie hat einen sehr starken, betäubenden, die Geruchsnerven abstumpfenden, ganz eigenthümlichen Geruch; mit Wasser vermischt schmeckt sie stark bitter, nach bitteren Mandeln. Sie siedet schon bei 26°,5; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 0,9476. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit weifser, leuchtender Flamme. Bei — 15° erstarrt sie zu einer weifsen, faserigen Masse, eine Form, in die sie durch ihre eigene rasche Verdunstung versetzt werden kann; (nach Schulz soll sie im vollkommen wasserfreien Zustande noch nicht bei — 49° erstarren). Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie nach allen Verhältnissen mischbar. Sie ist eines der tödtlichsten und am raschesten wirkenden Gifte, doppelt gefährlich durch ihre grofse Flüchtigkeit; ihr Dampf eingeathmet tödtet augenblicklich.

Sie ist von sehr geringer Beständigkeit; bei völliger Reinheit zersetzt

Digitized by Google

sie sich, besonders unter Einwirkung des Lichts, in sehr kurzer Zeit und verwandelt sich in eine feste braunschwarze Masse (vrgl. S. 186) und in Ammoniak. Diese freiwillige Zersetzung scheint in einer gewissen Periode von einer plötzlichen Temperaturerhöhung begleitet zu seyn, denn geht sie in gut schliefsenden Gefäfsen vor sich, so werden diese zertrümmert. Spuren von anderen Säuren verhindern diese Zersetzung. Mit concentrirten Mineralsäuren verwandelt sie sich bei Gegenwart einer gewissen Menge von Wasser in Ammoniak und in Ameisensäure. Mit Sauerstoffgas gemengt verbrennt ihr Dampf durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion. Bleisuperoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Dampf glühend. Ueber glühendes Eisen geleitet, zerfällt sie in Kohle und gleiche Volumina Wasserstoffgas und Stickgas: mit glühendem Kupferoxyd bildet sie Wasser, Stickgas und Kohlensäuregas, die letzteren im Volumverhältnisse von 1 : 2; mit kaltem Kupferoxyd Wasser und Cyangas unter Reduction des Kupfers. Durch den galvanischen Strom wird die in Wasser aufgelöste Säure in Wasserstoffgas und Cyangas zerlegt. Mit Chlorgas bildet sie Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (s. dies. Art.).

Kalium in ihrem Dampf erhitzt, bildet Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Baryt- oder Kalkerde in ihrem Dampf erhitzt, verwandeln sich in Cyanür und cyansaures Salz, ebenfalls unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Mit vielen Metalloxyden bildet sie bei gewöhnlicher Temperatur Cyanmetalle und Wasser, Quecksilberoxyd und Silberoxyd zersetzen sich damit unter heftiger Erhitzung. Mit Kupferoxydhydrat bildet sie Kupfercyanid-Cyanür unter Entwickelung von Cyangas. *Wr.*

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, officinelle oder medicinische. — Die Anwendung der Blausäure als Arzneimittel ist erst zu Anfang dieses Jahrhunderts versucht worden. Es ist wohl vorzüglich von Ittner*), dem man die ersten sicheren Kenntnisse über ihre Wirkungsweise und ihre medicinische Anwendbarkeit verdankt. Man wurde darauf geleitet durch die bereits im J. 1802 von den Berliner Pharmaceuten Bohm und Schrader**) gemachte Entdeckung, dass das Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser Blausäure enthalten. Die giftigen Wirkungen dieser Wasser und der daraus abgeschiedenen ätherischen Oele waren aber schon längst bekannt, wie namentlich die Beobachtungen der Engländer Madden und Mortimer***), die ältesten, die darüber publicirt sind, ausweisen.

Die Blausäure kann natürlicher Weise nur in sehr verdünntem Zustande als Arzneimittel angewendet werden. Von der Quantität des Verdünnungsmittels, wozu gewöhnlich Wasser oder Weingeist dient, hängt der Grad ihrer Stärke, ihrer Wirkung ab. In Betracht ihrer aufserordentlichen Wirkung, die sie auf den lebenden Organismus ausübt, ist bei keinem Mittel die sichere Bestimmung und Kenntniss ihrer Stärke, d. h. ihres Gehaltes an dem eigentlich wirksamen Bestandtheil, von so grofser Wichtigkeit, wie bei der Blausäure; bei keinem Mittel aber ist dieser Gehalt in der That im Allgemeinen weniger sicher und weniger gleich,

*) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freib. u. Constanz 1809.

**) Scheerer's allgem. Journ. d. Chem. 10. p. 126 u. 132. — Neues allgem. Journ. d. Chem. 1. p. 78. u. 392.

***) Philosoph. Transact. Vol. 37. p. 83 u. 166.

Digitized by Google

als bei diesem; ein grofser Uebelstand, der sogar schon mehr als ein Menschenleben gekostet*), andererseits zum Unglauben an die Wirksamkeit eines so wichtigen Arzneimittels geführt hat. Dieser Uebelstand hat vorzüglich darin seinen Grund, dass die meisten Pharmacopöen in ihren Vorschriften zur Bereitung der medicinischen Blausäure so von einander abweichen, dass darnach Präparate oft von sehr ungleicher Stärke erhalten werden. Zum Theil sind auch die Vorschriften an und für sich mangelhaft oder in ihrer Ausführung zu sehr abhängig von der individuellen Geschicklichkeit und Einsicht des Darstellers, und veranlassen dadurch Unzuverlässigkeit in dem Gehalte des Präparates. Endlich kommt noch die grofse Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit der Blausäure hinzu, wodurch ein richtig beschaffen gewesenes Präparat bei sorgloser Aufbewahrung leicht Veränderungen in seinem Gehalt erleiden kann. Wie ungleich der Gehalt an reiner Blausäure in den nach gesetzlichen Vorschriften bereiteten medicinischen Blausäurearten ist, ersieht man aus folgenden Angaben **).

In 100 Theilen der nach den genannten Pharmacopöen bereiteten Blausäure sind enthalten an wasserfreier Säure: Nach der nordamerikanischen Pharmacopöe $1^6/_{10}$, nach der österreichischen, badischen, holländischen und preufsischen $2^1/_2$, nach der baierischen 4, nach der hessischen 18 bis 20, nach der londoner und dubliner 2 bis $2^1/_2$, nach der hannoverschen und hamburger 2, nach der sächsischen $1^9/_{10}$, nach der schleswig-holsteinschen 3, nach der pariser 12 Theile. Dieselbe Dosis Blausäure, die, nach der einen Pharmacopöe bereitet, kaum eine bemerkliche Wirkung hervorbringen wird, kann, nach einer andern bereitet, den Tod herbeiführen. Auch diese von den Pharmacopöen selbst angegebenen Gehalte sind an und für sich nicht alle sicher, da ihre Bestimmung und Berechnung nicht überall auf richtigen Voraussetzungen und Prüfungsmethoden beruht. — Alle diese Umstände haben bei vielen Aerzten die Anwendung der Blausäure in Misskredit gebracht, und haben Viele zur Anwendung ihrer anderen Formen, nämlich der Aqua amygdalarum amararum und Laurocerasi zurückgeführt. Hiermit ist aber an Sicherheit nichts gewonnen, da auch in diesen Präparaten der Blausäuregehalt sehr ungleich seyn kann, wie bereits Th. I. S. 797 angegeben worden ist.

Aber es ist sehr wohl möglich und ohne besondere Schwierigkeiten ausführbar, die medicinische Blausäure stets von gleicher Stärke und sicherer Wirkung darzustellen. Das einzig richtige Princip dazu ist zuerst von dem Pariser Codex in Anwendung gebracht worden. Es besteht darin, dass man reine wasserfreie Blausäure darstellt und diese dann mit der gesetzlich bestimmten oder von dem Arzte zu bestimmenden Quantität Wassers vermischt. Man verfährt auf folgende Weise:

Man bereitet wasserfreie Blausäure auf die Art, wie bei dem Artikel Cyanwasserstoffsäure S. 406, Nr. 4 angegeben worden ist. Aber statt des Gefäfses *e* wendet man zur Aufsammlung der Säure eine in gleiche Mafstheile getheilte Glasröhre an, von etwa $^1/_2$ Zoll Durchmesser und 12 bis 18 Zoll Länge. Sie wird mit einem Gemenge von gestofsenem Eis und Kochsalz umgeben. Nachdem sich darin die Blausäure condensirt hat,

*) Vrgl. unter anderen: Journal général de Medicine, Juin 1828. p. 367.
**) Duflos, pharmacologische Chemie. 1842. p. 53.

nimmt man sie weg, bemerkt genau den Stand, das Mafs, der darin enthaltenen Blausäure, und mischt nun, indem man es aus einer Pipette oder einer Spritzflasche langsam hinzufliefsen lässt, das erforderliche Mafs Wasser hinzu, welches vorher bis zu ungefähr 0° abgekühlt seyn muss. Das specifische Gewicht der Blausäure ist bei 7° = 0,7058. Mit Vernachlässigung der kleinen, hier nicht in Betracht kommenden Bruchtheile, wird also das Gewicht von 5 Mafstheilen Blausäure gleich seyn dem Gewicht von $3\frac{1}{2}$ Mafs Wasser. Um also eine verdünnte Blausäure, z. B. mit einem Gehalt von $3\frac{1}{2}$ Procent wasserfreier Säure zu bekommen, würde man 5 Mafstheile wasserfreie Säure mit $96\frac{1}{2}$ Mafstheil Wasser zu verdünnen haben. Oder $2\frac{1}{2}$ Mafs Blausäure mit $98\frac{1}{4}$ Mafs Wasser verdünnt, würde eine Säure mit $1\frac{3}{4}$ Gewichtsprocent wasserfreier Blausäure geben. Weniger bequem und wegen der Flüchtigkeit der Blausäure gefährlicher wäre es, das zur Aufsammlung derselben bestimmte Gefäfs vorher zu tariren und nachher die Säure und das zuzusetzende Wasser abzuwägen. Ohne Anwendung von Eis ist die obige Methode, schon der Gefahr wegen, nicht ausführbar, wie denn überhaupt bei der Anwendung auch jeder andern Methode gute Abkühlung eine nothwendige Bedingung ist.

Das gewöhnliche, von den meisten Pharmacopöen vorgeschriebene Verfahren zur Bereitung der medicinischen Blausäure besteht in der Destillation von Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist unsicher, weil das Doppelcyanür nur schwierig und das darin enthaltene Cyankalium nicht vollständig zersetzt wird, indem ein Theil mit dem Eisencyanür verbunden zurückbleibt, man also nicht die berechnete Blausäuremenge daraus erhalten kann; abgesehen davon, dass es dabei sehr schwer und unsicher ist zu erkennen, wann alle abscheidbare Blausäure übergegangen ist. Dabei kann durch die Einwirkung der Mineralsäure auf die Blausäure ein Theil von dieser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt werden. Indessen liefert dieses Verfahren ein anwendbares Präparat, sobald man jedesmal, was auch die Pharmacopöen vorschreiben, den Blausäuregehalt darin direct bestimmt, und wenn er zu hoch ist, durch Zumischung von Wasser corrigirt, ein Verfahren, was aber an sich schon so umständlich ist, wie die ganze Blausäurebereitung nach der zuerst angegebenen Methode.

Unter den vielen vorgeschlagenen, zum Theil gesetzlich vorgeschriebenen Methoden der Blausäurebereitung, mögen folgende beispielsweise angeführt werden:

1) Nach der Vorschrift der Pharmacopoea borussica wird 1 Unze feingeriebenes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) in einem mit Kühlgeräthschaft verbundenen Kolben mit einem Gemische von 2 Unzen reiner Phosphorsäure (nämlich einer wässerigen Phosphorsäurelösung von 1,135 specif. Gewicht) und 3 Unzen Alkohol (von 0,81 specif. Gewicht) übergossen und davon so viel abdestillirt, dass ein noch etwas feuchter, nicht ganz trockener Rückstand bleibe. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, die 1 Unze Alkohol enthält. Nach beendigter Operation wird demselben, unter fortwährender Abkühlung, noch so viel Alkohol zugemischt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. Dieses Präparat müsste der Rechnung nach wenigstens 4 Procent wasserfreier Säure enthalten, allein aus den oben angegebenen Gründen enthält es höchstens $2\frac{1}{2}$ Procent, und kann selbst noch weniger enthalten, da der Grad von Trockenheit des Rückstandes sehr von der individuellen Beur-

Digitized by Google

theilung des Darstellers abhängt und die Menge der Blausäure, die zuletzt dampfförmig im Apparate zurückbleibt, sehr ungleich seyn kann.

2) Nach der Pharmacopoea hannoverana wird ebenso verfahren, nur dass statt der Phosphorsäure ½ Unze Schwefelsäure, verdünnt mit einer Unze Wasser, angewendet und in die Vorlage 3 Unzen Spiritus vini rectificatissimus vorgeschlagen werden, worauf man noch so viel von letzterm zumischt, dass das Ganze 6 Unzen wiegt. Es soll dann bei der Prüfung einen Gehalt von 2 Procent Blausäure ausweisen.

3) Nach einer Vorschrift von Geiger soll man in einem Kolben 4 Theile Kaliumeisencyanür in 16 Theilen heifsem Wasser auflösen, nach dem Erkalten 2 Theile Schwefelsäure, mit ebenso viel Wasser verdünnt, zumischen, den Kolben mit einem Kühlapparat in Verbindung setzen und die Mischung der Destillation unterwerfen. In das Aufsammlungsgefäfs hat man 20 Theile Wasser gegossen. Es ist eine schmale, hohe Flasche, an der Stelle, wo sie 38 Theile Wasser fasst, mit einem Zeichen versehen. Man destillirt so lange, bis der Inhalt der Flasche 38 Theile beträgt. Das Präparat soll 2½ Procent Blausäure enthalten.

4) Nach Clark soll man 36 Gran Weinsäure in einem verschliefsbaren Gefäfse in 1 Unze Wasser auflösen, stark abkühlen und dann 16 Gran reines Cyankalium (s. Kaliumcyanür) hinzugeben. Nachdem man die Flasche sogleich wieder verschlossen hat, wird sie unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf sie abermals stark abgekühlt und die Flüssigkeit von dem gebildeten Weinstein abgegossen wird. Da 16 Gran Cyankalium 6½ Gran Blausäure erzeugen, so enthält das so dargestellte Präparat 1½ Procent Blausäure, aufserdem eine kleine Menge Weinstein. Wenn bei diesem Verfahren das angewandte Cyankalium rein und richtig beschaffen ist, so kann es ein recht sicheres Präparat liefern; es scheint jedenfalls vor den gewöhnlichen Destillationsmethoden den Vorzug zu verdienen.

Statt des Cyankaliums hat man auch Cyansilber vorgeschlagen, das durch eine berechnete Menge von Salzsäure zersetzt werden soll, indem man die gebildete Blausäure von dem entstandenen Chlorsilber nur abzugiefsen hätte. Allein dies ist bei der Schwierigkeit der sichern Bestimmung des Salzsäuregehaltes in der liquiden Säure nicht leicht mit Sicherheit ausführbar.

5) Eine der ältesten und früherhin gebräuchlichsten Verfahrungsweisen war die von Vauquelin. Hiernach wurde 1 Theil Quecksilbercyanid in 8 Thln. Wassers aufgelöst und durch diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas in langsam folgenden Blasen hindurchgeleitet, bis alles Quecksilber als Schwefelmetall ausgefällt war und die Flüssigkeit überschüssigen Schwefelwasserstoff enthielt, den man hernach durch etwas kohlensaures Bleioxyd, welches man in die Flüssigkeit einrührte, wegnahm. Sie wurde hierauf in einem bedeckt gehaltenen Trichter filtrirt. Dieses Präparat sollte 2½ Procent Blausäure enthalten; der Gehalt wurde jedoch durch die Abdunstung während der Operation unsicher; aufserdem ist es durch kleine Mengen von Schwefelblausäure und einer aufgelösten Bleiverbindung verunreinigt.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass man statt der freien Blausäure, als eine mehr sichere Form derselben, das Cyankalium als solches anzuwenden vorgeschlagen hat, entweder in Pulverform oder aufgelöst in Wasser. Jedenfalls muss dieses Salz schon insofern als freie Blausäure

wirken, als es durch die Säure des Magensaftes mit Leichtigkeit zersetzt und daraus freie Blausäure gebildet wird.

Die medicinische Blausäure muss in kleinen, etwa ½ Unze fassenden Flaschen mit gut schliefsendem Stöpsel an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Man nimmt an, dass sie unter dem Einfluss des Lichtes leichter verändert werde, und pflegt daher die Flaschen mit schwarzem Papier zu umgeben. Am wichtigsten aber ist, bei ihrer Flüchtigkeit, ein guter Schluss der Gefäfse.

Sie ist ein farbloses Liquidum von ziemlich starkem Blausäuregeruch und Blausäuregeschmack und immer noch von einer solchen Giftigkeit, dass ihre Anwendung in gröfseren Dosen grofse Vorsicht erfordert. Bei völliger Reinheit verändert sie sich ebenso leicht, wie die wasserfreie, und wird braun, zuletzt schwarz. Ob das Verdünnungsmittel Wasser oder Alkohol sey, scheint hierauf ohne Einfluss zu seyn. Sie hält sich aber beliebig lange unverändert, sobald sie eine Spur einer andern Säure enthält, die man daher auch, unbeschadet der Wirkung des Präparates, für die Conservation desselben, absichtlich noch zusetzen kann (J. L.). Die ganz reine Blausäure reagirt nicht sauer auf Lackmus. Eine schwach saure Reaction (gewöhnlich wahrscheinlich von Ameisensäure herrührend) ist nicht als fehlerhafte Beschaffenheit zu betrachten. Dagegen darf sie beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und überhaupt nicht solche Verunreinigungen enthalten, wie sie z. B. in Folge des Uebespritzens bei nachlässiger Bereitung darin enthalten seyn können. Barytsalze würden einen Schwefelsäuregehalt, Eisenchlorid einen Gehalt an Kaliumeisencyanür anzeigen. Die Gegenwart von Salzsäure ist dadurch zu entdecken, dass der darin mit salpetersaurem Silberoxyd bewirkte Niederschlag bei der Auflösung in heifser concentrirter Salpetersäure einen Rückstand von Chlorsilber lassen würde. Die nach Vauquelin's Methode bereitete Säure könnte Quecksilber enthalten, erkennbar durch Schwefelwasserstoff.

Die einzig sichere Prüfungsmethode auf ihre Stärke besteht in der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägung des gebildeten Cyansilbers. Man wägt in einem kleinen Kolben eine gewisse Menge Blausäure genau ab, mischt so lange Silberlösung hinzu, als noch eine Trübung erfolgt, schüttelt dann, damit sich der Niederschlag ansammle, stark um, filtrirt das Cyansilber auf einem gewogenen, bei 150° getrockneten kleinen Filtrum ab, wäscht es vollständig aus, trocknet es bei 150° und wägt es. Für jeden Gran wasserfreier Säure werden 5 Gran (genauer 4,88) Cyansilber erhalten. 100 Gran einer medicinischen Blausäure, die 2 Procent wasserfreie Säure enthält, wird also 10 Gran (genauer 9,76) Cyansilber geben. Auch kann man die Wägung des Filtrums umgehen, wenn man das Cyansilber nach dem Trocknen mit dem Filtrum in einem kleinen dünnen, vorher gewogenen Porcellantiegel über der grofsen Spirituslampe unter Luftzutritt verbrennt und das zurückbleibende metallische Silber wägt, indem man dabei das Gewicht der Filtrumasche abzieht. 4 Gewichtstheile (genauer 3,922) Silber entsprechen 1 Theil wasserfreier Blausäure.

Als Gegengift bei Vergiftungen mit Blausäure, die auch bei dem unvorsichtigen Gebrauche derselben als Arzneimittel, besonders bei sehr empfindlichen Subjecten vorkommen können, hat man das liquide Ammoniak, zu 10 bis 20 Tropfen mit etwas Wasser vermischt, wiederholt innerlich genommen, so wie das Riechen an starkem Ammoniak empfohlen.

Digitized by Google

Auch sollen sich Begiefsungen des Kopfes und Rückens mit kaltem Wasser wirksam erwiesen haben. *Wr.*

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, Entdeckung und quantitative Bestimmung derselben. — Freie Blausäure, wenn sie allein und in nicht allzu geringer Menge in einer Flüssigkeit vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch zu erkennen. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen weifsen, gerinnenden Niederschlag von Cyansilber, indem zugleich ihr Geruch verschwindet. Dieser Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, aber löslich in concentrirter, so wie leicht löslich in Ammoniak und Cyanalkalien. Abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure benetzt, entwickelt er den Geruch der Blausäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt die Blausäure einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilbercyanid. Mit essigsaurem Kupferoxyd giebt sie einen grüngelben Niederschlag von Cyanid, der sich unter Cyanentwickelung schnell in grünes Cyanür-Cyanid und durch Salpetersäure in weifses Cyanür verwandelt. Mit einer mit schwefeliger Säure vermischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen weifsen geronnenen Niederschlag von Kupfercyanür. Eine blausäurehaltige Flüssigkeit löst Quecksilberoxyd auf und bildet damit Quecksilbercyanid, welches durch Alkalien nicht gefällt wird. Enthält die Flüssigkeit zugleich Salzsäure, so bewirkt dann Ammoniak darin einen Niederschlag von weifsem Präcipitat, wodurch man Salzsäure und Blausäure von einander trennen könnte. Auch kann man sich des Quecksilberoxyds bedienen, um eine in einer grofsen Menge von Flüssigkeit enthaltene kleine Quantität von Blausäure zu concentriren, indem man die Flüssigkeit, nachdem man die Blausäure darin mit Quecksilberoxyd gesättigt hat, abdampfen kann. Die charakteristischste Reaction ist die Bildung von Berlinerblau mit einem Eisenoxydul-Oxydsalz. Freie Blausäure wirkt darauf nicht; vermischt man aber die blausäurehaltige Flüssigkeit mit kaustischem Kali und setzt dann das Eisensalz (am besten eine an der Luft oxydirte Vitriollösung) hinzu, so entsteht ein schmutzig blaugrüner Niederschlag, der rein blau wird, sobald man Salzsäure hinzugiefst, welche das mitgefällte überschüssige Eisenoxydul-Oxydhydrat auflöst. Ist die Menge des gebildeten Berlinerblau's nur sehr gering, so bekommt man auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, aus der sich erst später ein geringer blauer Niederschlag absetzt.

Bei gerichtlichen Untersuchungen, wo man z. B. die Contenta des Magens und Darmkanals auf Blausäure zu untersuchen hätte, müsste man die Masse, in der sich übrigens die Gegenwart selbst sehr kleiner Mengen von Blausäure schon durch den Geruch zu erkennen giebt, der Destillation unterwerfen, mit oder ohne Zusatz von Wasser, je nach der Consistenz. Wäre sie nicht sauer, so hätte man etwas Phosphorsäure oder Weinsäure zuzusetzen, nachdem man sich aber in diesem Falle überzeugt hat, dass die Masse oder die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit nicht für sich schon mit einem Eisenoxydsalz Berlinerblau giebt, was die Gegenwart von Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) anzeigen würde. Nachdem in die Vorlage, in die man etwas Wasser vorgeschlagen hat, unter guter Abkühlung $^1/_4$ der Flüssigkeit übergegangen ist, prüft man das Destillat auf die oben angegebene Weise, wobei man daran zu denken hat, dass es freie Salzsäure enthalten kann. — Bei der Section von mit Blausäure ge-

tödteten Thieren sollen Gehirn und Rückenmark stärker als andere Theile nach Blausäure riechen.

Die quantitative Bestimmung der Blausäure geschieht am besten durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, wie beim Cyan S. 382 und S. 196 angegeben ist. Siehe auch den Art. Bittermandelwasser Th. I. S. 797. Die Bestimmung durch Fällung mit Eisensalz oder Berlinerblau ist durchaus unzuverlässig. *Wr.*

Cyanylsäure, eine von J. L. entdeckte und analysirte, übrigens noch wenig untersuchte Säure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat, und die entsteht, wenn Mellon unter anhaltendem Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird *). Nach dem Verdampfen und Erkalten schiefst die Cyanylsäure wasserfrei in quadratoctaëdrischen Krystallen an; beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Säure mit Krystallwasser verbunden in breiten Blättern von ausgezeichnetem Diamantglanz. In der Wärme verwittern sie und verlieren dieselbe procentische Wassermenge wie die Cyanursäure. Die Cyanylsäure ist im Wasser leichter löslich als die letztgenannte. Beim Erhitzen verwandelt sie sich, wie diese, in wasserhaltige Cyansäure, die sich sogleich in Cyamelid umsetzt. Wird die Cyanylsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so verwandelt sie sich in Cyanursäure, die durch Wasser abgeschieden und von gewöhnlichem Ansehen krystallisirt erhalten werden kann. Bei der Bereitung erhält man meistens beide Säuren zugleich, sie können aber durch ihre ungleiche Löslichkeit getrennt werden. Die cyanylsauren Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver ist, sind nicht untersucht. *Wr.*

Cyclamin synon. mit Arthanitin Thl. I. S. 516.

Cymen. Im Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) neben Cuminol vorkommender Kohlenwasserstoff, worin er etwa den dritten Theil ausmacht. Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel: $C_{20}H_{28}$. — Specifisches Gewicht des Dampfes = 4,69.

Man unterwirft Römisch-Kümmelöl der Destillation und rectificirt die zuerst übergegangenen Antheile über schmelzendes Kali. Das beigemengte Cuminol wird dadurch als Cuminsäure zurückgehalten, während das Cymen überdestillirt.

Das Cymen ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 165°, destillirt unverändert über, ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,860 bei 14°.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration geht das Cymen, unter Entwickelung von salpetriger Säure, nach und nach in eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schwer krystallisirbare Säure über, die theilweise sublimirbar ist. Rauchende Salpetersäure bildet die nämliche Säure neben einem gelben Harze. Von ätzendem Kali wird das Cymen nicht zersetzt; Chlor und Brom zersetzen es unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff, in chlor- und bromhaltige Körper, die nicht destillirbar sind; rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf, unter Bildung von Cymenschwefelsäure.

*) Annal. der Pharm. 10. p. 32.

Digitized by Google

Das Cymen ist identisch in seiner Zusammensetzung und der Verdichtungsweise seiner Elemente mit dem durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor entstehenden Camphogen (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd.* 38. *S.* 101 *u.* 345). *Wl.*

Cymenschwefelsäure. — Cymen bildet mit Schwefelsäure zwei Säuren, wovon die eine noch einmal so viel Cymen enthält, als die andere. Sie sind von Gerhardt und Cahours beschrieben worden.

Formel: I. $C_{20}H_{26}, S_2O_5$ } in den Barytsalzen.
» II. $C_{40}H_{54}, S_2O_5$ }

Löst man Cymen in einem nicht zu grofsen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, vermischt die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser und sättigt sie in der Wärme mit kohlensaurem Baryt, so erhält man bei der Concentration perlmutterglänzende Schuppen, die 2 At. Wasser enthalten und bei 100° getrocknet nach der Formel $C_{20}H_{26}, S_2O_5 + BaO$ zusammengesetzt sind. Sie sind in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmecken zuerst bitter, hintennach widerlich süfslich; ihre Auflösung kann ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden.

Sättigt man die mit Wasser vermischte Auflösung des Cymens in Schwefelsäure in der Kälte mit kohlensaurem Baryt, so erhält man beim Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, eine in Alkohol und Wasser leichter lösliche, nicht deutlich krystallisirte Masse, worin der Barytgehalt nahe zu mit der Formel $C_{40}H_{54}S_2O_5 + BaO$ stimmt. — Die cymenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser leicht löslich (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 38. *S.* 104). *Wl.*

Cymophan syn. mit Chrysoberyll.

Cynapin. — Problematische organische Salzbase; nach Ficinus (*Magaz. für Pharm. Bd. XX. S.* 357) in Aethusa Cynapium enthalten. Krystallisirt in rhombischen Prismen, die sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen, alkalisch reagiren und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bilden. *Wl.*

Cyprin hat man eine in Norwegen vorkommende blaue Abänderung des Idokrases genannt. *R.*

Cystin, *Cystic oxide*, Blasenoxyd, Bestandtheil einer seltenen Art von Blasensteinen; von Wollaston entdeckt*).

Formel: $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ (Thaulow).

Zusammensetzung:

		Gefunden	
		v. Thaulow.	v. Prout.
6 At. Kohlenstoff	30,31	30,01	29,875
12 » Wasserstoff	4,94	5,10	5,125
2 » Stickstoff	11,70	11,00	11,850
4 » Sauerstoff	26,47	28,38	53,150
2 » Schwefel	26,58	25,51	
	100,00	100,00	100,000

*) Schweigger's Journ. 4. p. 193. — Lassaigne in Schw. J. 40. p. 280. — Walchner in Schw. J. 47. p. 106. — Buchner in dess. Repertor. 21. p. 113. — Thaulow in Annal. der Pharm. 27. p. 197. — Taylor in Lond. and Edinb. phil. Mag. 1838. April.

Die Beschreibung der aus Cystin bestehenden Blasensteine siehe bei dem Art. Concretionen S. 341. Man erhält es in reinem und krystallisirtem Zustande, wenn man das rohe Cystin, so wie es die Steine bildet, in kaustischem Kali auflöst, filtrirt und die Lösung siedendheifs mit überschüssiger Essigsäure vermischt, worauf es beim langsamen Erkalten in farblosen und durchsichtigen, sechsseitigen Blättern anschiefst. In dickeren und regelmäfsigeren Krystallen erhält man es beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kaustischem Ammoniak. Beim Erhitzen verbrennt es, ohne zu schmelzen, mit Flamme und unter Verbreitung eines sehr reizenden ganz eigenthümlichen Geruchs. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ganz unlöslich. Es wird von den meisten starken Säuren aufgelöst und scheint damit bestimmte Verbindungen einzugehen, die indessen von geringer Beständigkeit sind. Mit den Pflanzensäuren verbindet es sich nicht. Es wird andererseits sowohl von kaustischem als von einfach- und zweifachkohlensaurem Kali und Natron aufgelöst. Aus seinen Lösungen in Säuren fällt man es am besten durch kohlensaures Ammoniak, und aus denen in Alkalien durch Essigsäure. Löst man Cystin in starker Kalilauge auf, setzt einige Tropfen essigsaures Bleioxyd hinzu, so dass das Bleioxyd aufgelöst bleibt, und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit durch die Bildung von Schwefelblei schwarz, indem sich zugleich Ammoniak und Oxalsäure bilden, — eine Reaction, die man zur Entdeckung des Cystins in Blasensteinen und Harnsedimenten anwenden kann (J. L.).

Ueber die Bedingungen, unter denen sich dieser, durch seinen Schwefelgehalt so merkwürdige Körper bildet, weifs man nichts. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sein Schwefelgehalt aus den Proteïn-Körpern herstammt. J. L. hat gezeigt, dass 4 At. Cystin die Bestandtheile von 1 At. Harnsäure, 1 At. Benzoësäure, 8 At. Schwefelwasserstoff und 7 At. Wasser enthalten. — Die Versuche, ihn künstlich hervorzubringen, z. B. durch Behandeln von Eiweifs mit Schwefelkalium, haben kein Resultat gegeben.

Das Cystin ist bis jetzt nur bei Menschen gefunden worden; sein angebliches Vorkommen in Hunde-Blasensteinen ist zweifelhaft. Es soll auch, wiewohl nur sehr selten, im Harnsediment vorkommen, und sich dann unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln zeigen, die bei Zusatz von Essigsäure ungelöst bleiben. Im normalen Harn ist es nicht enthalten.

Der Schwefelgehalt im Cystin ist zuerst von Baudrimont nachgewiesen worden; Prout hatte ihn bei seiner frühern Analyse übersehen, wiewohl dieselbe im Uebrigen mit der berechneten Zusammensetzung sehr gut stimmt. *Wr.*

Cytisin. — Von Chevallier und Lassaigne 1818 in den Früchten des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) entdeckter Bitterstoff (*Journ. de Pharm. T. IV. p.* 340). Durch Behandeln des alkoholischen Extracts der Samen mit Wasser, Fällen der Auflösung mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleisalzes aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Filtriren und Verdampfen erhielten sie eine gelblich grüne, widerlich schmeckende, Schwindel, Krämpfe und Erbrechen verursachende, extractähnliche Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löste und durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Dieser noch unzureichend untersuchte Pflanzenstoff soll nach Peschier mit dem in den Sennesblättern enthaltenen Cathartin (s. Thl. II. S. 105) identisch seyn. *Wl.*

Digitized by Google

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

D.

Dadyl, (Tannenstoff, δαδυλη) haben Blanchet und Sell (*Ann. d. Pharm. B.* 6. *S.* 276) das Oel genannt, welches durch Destillation der krystallinischen Verbindung des Terpentinöls mit Chlorwasserstoffsäure über Aetzkalk erhalten wird (s. Camphen, Bd. II. S. 36.). *S.*

Dagged, syn. mit dem durch trockene Destillation (Schwelen) der Birkenrinde, hauptsächlich im südlichen Russland gewonnenen rohen Birkenöl (schwarzer Degen, *Ol. moscoviticum*, *Ol. Rusci*, *Bals. Lithauinicum*), welches zur Bereitung des Juchtenleders dient. Es enthält nach Sobrero (*Journ. de Pharm. et de Chim. T. II. p.* 207) ein ätherisches Oel, von gleicher Zusammensetzung wie das Terpentinöl. *Wl.*

Daguerreotyp s. Lichtbilder.

Dahlienöl, ätherisches Oel, erhalten durch Destillation der Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* mit Wasser. — Ambragelbes, mit der Zeit braunroth, harzartig werdendes Oel, riecht stark, wie die Wurzel, schmeckt süfslich, hintennach etwas scharf. Mit Wasser mischt es sich leicht zu einer milchig bleibenden Flüssigkeit. Sein specifisches Gewicht ist geringer als das des Wassers und gröfser als das des Alkohols, in letzterm ist es leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdampfen in ambragelben Tropfen ab. Mit Wasser aufbewahrt sinkt es allmälig zu Boden, wird dicklich und krystallinisch. Wird es bis 20° erwärmt und allmälig stark abgekühlt, so schiefsen Krystalle daraus an, welche Benzoesäure seyn sollen. Das davon abgepresste Oel krystallisirt nicht mehr (*Payen; Journ. de Pharm. X.* 239. u. *Schweigg. J. N. R. IX.* 339). *V.*

Dahlienfarbstoff. — Der Farbstoff der Blumenblätter von *Dahlia* (*Georgina*) *purpurea* lässt sich als äufserst empfindliches Reagens auf Säuren und Alkalien anwenden, wenn er, ähnlich wie der Farbestoff des Lackmus oder der Curcuma, auf feines Papier übertragen wird. *V.*

Dahlin wird das in den Wurzelknollen der Dahlien (*Georgina seu Dahlia purpurea s. pinnata*) enthaltene, mit dem Inulin identische Stärkemehl genannt, s. Inulin. *V.*

Dalleiochin s. Thaleiochin.

Damascener Stahl (so genannt nach der Stadt Damascus, wo derselbe zuerst verfertigt worden seyn soll), heifst jeder Stahl, welcher auf seiner polirten Oberfläche Zeichnungen besitzt, die in der ungleichartigen Beschaffenheit der kleinsten Theile dieser Oberfläche ihren Grund haben. Man unterscheidet natürlichen und künstlichen Damascener Stahl. Den erstern erhält man meist durch Zusammenschwei-

fsen von Stäben oder Drähten verschiedener Stahl- oder Stahl- und Eisensorten, darauf folgendes Poliren und Aetzen der polirten Oberfläche vermittelst schwacher Säuren (z. B. 1 Mafstheil Scheidewasser und 20 Mafstheile Essig). Durch diese Aetzung bezweckt man, die durch jenes Zusammenschweifsen hervorgebrachte Anordnung der verschiedenen Stahl- und Eisen-Partien sichtbar zu machen, indem dieselben durch das Aetzmittel Oberflächen von ungleich starkem Glanze und verschiedenartiger Nüançe erhalten. Die kohlenstoffreicheren Partien werden hierdurch im Allgemeinen eine dunklere, graue Farbe und wenig Glanz, die kohlenstoffärmeren dagegen eine hellere, mehr weifse Farbe und stärkern Glanz annehmen. Eine andere Art, natürlichen Damaststahl zu erhalten, besteht darin, sehr kohlenstoffreichen Gussstahl langsam erstarren zu lassen und dann seine polirte Oberfläche auf die angegebene Weise zu behandeln. Der Kohlenstoff, welcher beim geschmolzenen Stahl gleichmäfsig vertheilt war, bildet bei dieser verzögerten Erstarrung mit dem Eisen verschiedene Carburete von ungleicher Krystallisationstendenz, weshalb der so erhaltene Stahl aus einer Verwebung von krystallinischen und unkrystallinischen Massen besteht, die beim später folgenden Aetzen Veranlassung zur Entstehung blumenförmiger Zeichnungen geben. In neuerer Zeit hat man endlich auch einen solchen Stahl durch Zusammenschmelzen von Gussstahl mit geringen Quantitäten (1 — 3 Proc.) eines andern Metalles, wie Chrom, Nickel u. s. w. erzeugt. Beim Erstarren eines solchen Metallgemisches bilden sich ebenfalls verschiedenartige, mehr oder weniger leicht krystallisirende Verbindungen, welche in ungleichem Grade von Säuren angegriffen werden. Der künstliche Damascenerstahl wird dadurch erhalten, dass man gewöhnlichen polirten Stahl stellenweise mit Aetzgrund überzieht und ihn dann der Wirkung verdünnter Säuren aussetzt. Man kann auf diese Weise, bei geschickter Vertheilung des Aetzgrundes, Zeichnungen hervorbringen, welche Aehnlichkeit mit denen des ächten, natürlichen Damascenerstahles haben. Da aber der Vorzug des letzteren vor gewöhnlichem Stahle nicht blofs in seinem Aussehen, sondern hauptsächlich in seiner innern Beschaffenheit begründet ist, so wird hiermit nicht viel erreicht. Durch die zweckmäfsige, zuweilen schraubenförmige Anordnung der Stäbe und Drähte im natürlichen Damascenerstahle, erhält derselbe nämlich eine erhöhte Festigkeit, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem mehrere zusammengedrehte oder geflochtene Fäden ein gröfseres Gewicht zu tragen vermögen, als eine gleiche Anzahl parallel neben einander laufender. *T. S.*

Damasciren nennt man das Verfahren, vermittelst dessen man auf der Oberfläche polirter Metalle Zeichnungen hervorbringt, welche von der ungleichen Beschaffenheit der kleinsten Theile dieser Oberfläche herrühren. (S. Damascener Stahl u. *Moiré metallique.*) *T. S.*

Dammarharz. Dieses Harz wird von *Agathis loranthifolia Salisb.*, einem auf den malayischen und molukkischen Inseln einheimischen Baume, abgeleitet, aus dem es freiwillig ausfliefsen soll. Es bildet durchscheinende, farblose oder gelbliche, unregelmäfsige Stücke von muschligem Bruch und verschiedener Gröfse. Es ist ohne Geschmack und Geruch, leicht schmelzbar, und hat ein spec. Gewicht von 1,042 bis 1,123. Es löst sich in fetten und ätherischen Oelen leicht auf. Seine Auflösung in Terpentinöl bildet einen vortrefflichen Firniss, der nach Lucanus den Mastixfirniss an Farblosigkeit und Dauerhaftigkeit über-

Digitized by Google

trifft. In kaustischem Kali löst es sich nur wenig auf; wird es aber in Terpentinöl gelöst, die Auflösung mit Kali vermischt, und das Terpentinöl durch Kochen der Flüssigkeit entfernt, so erhält man es vollkommen aufgelöst. Diese Auflösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, aus denen Aether ein Harz mit Zurücklassung eines Resinats auszieht.

Das Dammarharz enthält nach Brandes, aufser Spuren von Gummi und Säure, die er für Benzoesäure hält, zwei verschiedene Harze. Das Alphaharz wird durch kalten absoluten Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung durch Wasser gefällt, ist es weich, von gelber Farbe und riecht dem Copaivabalsam ähnlich; nach dem Schmelzen ist es spröde Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether auf. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es roth gefärbt und es löst sich in einer gröfsern Menge derselben mit rother Farbe auf. Es macht 83,1 Proc. vom Gewicht des Dammarharzes aus. Das Betaharz (Dammarin) bleibt bei Behandlung des Dammarharzes mit kaltem wasserfreien Alkohol gröfstentheils ungelöst. Aus der Auflösung desselben in siedendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten als schneeweifses voluminöses Pulver ab. Es schmilzt leicht, löst sich in 1000 Thln. wasserfreien Alkohols und in 40 bis 50 Thln. Aether. Von Alkalien wird es nicht aufgelöst. Brandes fand davon im Dammarharz 16,8 Proc.; nach Lucanus ist es oft in weit gröfserer Menge darin enthalten. *Schn.*

Dammarin, s. den vorhergehenden Artikel.

Dammerde, *Terreau.* Mit diesem Namen bezeichnet man das Gemenge von Mineralkörpern mit faulenden und verwesenden organischen Substanzen, welches die oberste Schichte des fruchtbaren Acker- und Gartenlandes, insbesondere des Waldbodens ausmacht.

Die Mineralkörper, welche in den meisten Fällen kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Bittererde, Thon und Sand, die Oxyde des Eisens und Mangans, sowie Kali- und Natronsalze in wechselnden Mengen sind (s. u. de Saussure's Analysen), stammen aus der Verwitterung der Erdrinde; sie sind die Trümmer der mannigfaltigen Felsarten, mit welchen dieselbe bedeckt war Die organischen Substanzen werden durch die Excremente der Pflanzen, vorzugsweise aber durch das Absterben der Vegetation geliefert; durch di Blätter, welche mit dem Eintritte des Herbstes von den Bäumen fallen und durch die Wurzelreste der einjährigen Gewächse, welche dem Boden verbleiben. Neben den Pflanzenstoffen befinden sich ferner im Boden stets thierische Ueberreste, obwohl in geringerer Menge. Von dem Organismus getrennt, unter dem Einflusse der Atmosphäre, verfallen alle diese Körper, je nach den Umständen, einem der beiden Zerstörungsprocesse, welche wir als Verwesung und Fäulniss bezeichnen, sie erleiden eine Reihe von Metamorphosen, deren letzte Glieder für den Fall vollendeter Umsetzung Kohlensäure, Wasser und Ammoniak sind.

Die wechselnden Mengen der verschiedenen Mineralsubstanzen, welche die Dammerde ausmachen, die Quantität der vegetabilischen Körper — sie steigt in manchen Sorten bis zu mehreren Procenten — die Stufe der Umsetzung, auf welcher sie stehen, bedingen begreiflicher Weise in hohem Grade die physikalischen Eigenschaften der Dammerde. In der Regel stellt sie, besonders die des Waldbodens, eine schwarze oder dunkelbraune lockere, pulverförmige Masse dar, welche sich zart anfühlen lässt und in der man gewöhnlich noch eine grofse Menge unvollkommen zersetzter Wurzelfasern, so wie die Gestalt der Blätter, Tannen-

nadeln und dergleichen erkennen kann. Gleich der Kohle besitzt sie in hohem Grade hygroscopische Eigenschaften; sie kann bis 0,75 ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen, ohne ein feuchtes Ansehen dadurch zu erhalten. Auch andere Dämpfe und Gase vermag sie, ähnlich der Kohle, zu absorbiren.

Dammerde mit kaltem Wasser behandelt, giebt aufser einigen löslichen unorganischen Salzen, die selten fehlen, nur Spuren (0,00001) von organischen Substanzen an dasselbe ab. Wird die farblose Auflösung zur Trockne abgedampft und geglüht, so bleibt nach momentaner Schwärzung ein unbedeutender, weifser Rückstand, welcher gewöhnlich etwas Kochsalz, Gyps und schwefelsaures Kali enthält. Siedendes Wasser entzieht der Dammerde eine gröfsere Menge organischer Materie. Die Auflösung reagirt schwach sauer — sie enthält stets Kohlensäure — und besitzt eine gelbe Farbe. Lässt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so entfärbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme, gleichzeitig entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich zu Boden setzt. Auf dem Wasserbade eingedampft, liefert der heifs bereitete Dammerdeauszug als Rückstand unter Anderem zwei stickstoffhaltige Säuren, die Quellsäure und Quellsatzsäure (s. d. b. Artikel), welche von Berzelius (Lehrburch VIII. p. 386) auch in verschiedenen schwedischen Quellen und in dem durch die Fäulniss von Infusionsthierchen entstandenen Polirschiefer und Bergmehl aufgefunden wurde. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert dieser Rückstand, ohne zu schmelzen, kohlensaures Ammoniak. Beim Glühen schwärzt er sich beträchtlich; es bleibt zuletzt eine weifse Salzmasse zurück, in welcher sich neben den obenerwähnten Salzen stets kohlensaures Kali nachweisen lässt. — Setzt man mit siedendem Wasser erschöpfte Dammerde einige Monate der Atmosphäre aus, so giebt sie, von Neuem mit siedendem Wasser behandelt, wiederum eine Quantität organischer Substanzen an dasselbe ab.

Alkohol entzieht der Dammerde nur sehr wenig organischer Materie, meist Harz. Der wässrige Dammerde-Auszug wird von Alkohol nur zum Theil gelöst. Verdünnte Säuren haben keine besondere Wirkung auf dieselbe, sie entziehen ihr einen Theil ihres Gehaltes an Eisen und Erden. Concentrirte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure verkohlen sie.

Charakteristisch ist das Verhalten der Dammerde gegen die Alkalien. Behandelt man sie mit kochender Kalilauge oder kohlensaurem Kali, so erhält man dunkelbraune Auflösungen, während ein unlösliches Gemenge von Mineralsubstanzen und einer schwarzen, organischen Materie zurückbleibt. Hierbei findet eine Ammoniakentwickelung statt (de Saussure). Die braunen Auflösungen werden nicht durch Pflanzensäuren, wohl aber durch verdünnte Mineralsäuren gefällt. Es entstehen schwarzbraune flockige Niederschläge, welche die Säure, durch die sie niedergeschlagen wurden, mit der gröfsten Hartnäckigkeit zurückhalten. Diese Niederschläge sind nur in säurehaltigem Wasser unlöslich; sobald durch anhaltendes Waschen die letzte Spur von Säure entfernt ist, lösen sie sich im Wasser. Sie können nicht an der Luft getrocknet werden, ohne dass eine constante Sauerstoffaufnahme stattfindet. Mit der Entfernung des letzten Antheils Wasser durch Trocknen, ferner durch Gefrieren verlieren diese Körper ihre Fähigkeit, im Wasser sich zu lösen, wieder, von Alkalien selbst wird nunmehr nur wenig noch aufgelöst. Den Basen gegenüber spielen sie die Rolle von Säuren; frisch niedergeschlagen,

Digitized by Google

oder durch Zersetzung der alkalischen Auflösung können sie mit denselben vereinigt werden. Die Verbindungen mit den Erden besitzen nur geringe Löslichkeit in Wasser.

Die meisten der vorstehenden Angaben verdankt man Theodor de Saussure, welcher eine sehr grofse Anzahl von Beobachtungen über diesen Gegenstand angestellt und in seinen: »Chemischen Untersuchungen über die Vegetation« niedergelegt hat. Es mögen hier noch einige Versuche Platz finden, welche Saussure a. d. O. über dem Kohlegehalt und die Zusammensetzung der Asche verschiedener Dammerden mittheilt.

Tabelle über den Kohle- und Aschegehalt verschiedener Dammerden.

Dammerdeart.	Kohle in 100 Thln. trockner Dammerde.	Asche in 100 Thn. trockner Dammerde.	Kohle in 100 Th. trockner, aschefreier Dammerde.
Braune Eichenholz-Dammerde .	28,5	4	25,44
Schwarze Dammerde, gebildet durch Verwesung der Schneerose (*Rhododendrum ferrugineum*)	31	6,5	26
Dieselbe Dammerde, wiederholt ausgekocht	33,25	5,25	28,58
Dammerde aus den Nadeln der Fichte (*Pinus Abies*) . . .	52,5	28	34

Tabelle über die Zusammensetzung der Asche verschiedener Dammerden.

Ursprung der Asche.	Asche in 100 Thln.	In Wasser lösliche Salze.			Phosphors. Erden.	Kohlensaure Erden.	Kieselsäure.	Thonerde.	Metalloxyde.	Verlust.
			Kohlens. Kali.	Chlorkalium.	Schwefelsaures Kali.						
Braune Eichenholz-Dammerde . . .	4	24				10,5	10	32	1	14	8,5
Dammerde der Schneerose .	6,5	0,5				6	29	28	3	18	15,5
Auszug dieser Dammerde .	14	53	14	23	16	17,25	20,5	3,25	0,12	3	1,88

Dem Körper, welchen die Alkalien aus der Dammerde ausziehen, glaubte man nun auf sehr verschiedenen Wegen begegnet zu seyn. In der That erhält man durch gleiche Behandlung des Torfs, des Rufses (Braconnot) und der meisten Baumrinden (Berzelius), sowie der krankhaften Ausschwitzungen mancher Bäume (Smithson, Thomson) ähnliche braunschwarze, pulverige Substanzen, sie erzeugen sich ferner nach Braconnot durch Schmelzen von Sägespähnen mit Aetzkali; endlich erhielten sie Boullay und Malaguti bei der Behandlung von Zucker und Stärke mit verdünnten Mineralsäuren und Döbereiner durch die Einwirkung der Luft auf Auflösungen von gerbsauren und gallussauren Alkalien. Alle diese Körper hielt man früher für identisch. Man legte ihnen die Namen Humus, Humussäure, Humin, Ulmin, Gein u. s. w. bei. Genauere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Ansicht durchaus irrig war.

Zuerst musste man einräumen, dass die in der Dammerde enthaltene Materie wenigstens zwei verschiedene Modificationen annehmen könne, von denen die eine löslich, die andere unlöslich in Alkalien sey. Man bezeichnete die erstere als Humussäure, während man der letztern den Namen Humuskohle gab. Weitere Forschungen von Peligot, Stein, Malaguti und besonders eine sehr umfassende Arbeit Mulder's (*Bull. de Neerl.* 1840. p. 1 — 102) bewiesen, dass die auf den verschiedenen angegebenen Wegen erhaltenen Körper allerdings in einem gewissen Zusammenhange stehen, dass sie jedoch hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung nichts weniger als identisch sind. Mulder beobachtete, dass sich bei der Einwirkung von Säuren auf Zucker je nach den Umständen vorzugsweise vier bestimmt von einander verschiedene Körper bilden, welche er zur Unterscheidung Ulmin und Ulminsäure ferner Humin und Huminsäure (s. diese Art.) nannte. Zwei dieser Körper, die Ulminsäure und die Huminsäure sind in Alkalien löslich, die beiden anderen lösen sich nicht. Die Materien, welche Mulder durch Behandlung von sechs Dammerdesorten mit Alkalien erhielt, standen, obwohl unter einander verschieden, doch meist in einer unverkennbaren Beziehung zu einer der durch Einwirkung von Säuren auf Zucker gebildeten Substanzen. Er fand, dass sie betrachtet werden konnten als Verbindungen von Huminsäure mit wechselnden Mengen von Ammoniak und Wasser. Immer aber wichen die aus Zucker dargestellten Materien von den aus der Dammerde erhaltenen, auch bei durchaus gleicher Zusammensetzung, in manchen geringfügigen Eigenschaften ab. Aus einigen Dammerdesorten erhielt jedoch Mulder durch Behandlung mit Alkalien auch wieder Stoffe, welche mehr Sauerstoff enthielten, als der oben gedachten Betrachtungsweise entspricht. Erwägt man überhaupt, dass nicht nur Holzfaser, sondern auch alle übrigen, so mannigfaltigen Bestandtheile der Pflanzen verwesen, so sieht man leicht ein, dass sich bei wiederholter Untersuchung von Dammerde noch sehr vielfache Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der braunen Niederschläge ergeben dürften [1]).

---

[1]) Neuerdings hat de Saussure (Bibl. univers. de Genève. T. XXXVI. p. 230) eine Heidedammerde von Meudon beschrieben, welche befeuchtet über Quecksilber abgesperrt, sich unter Kohlensäure- und Essigsäurebildung, theilweise in eine losliche organische Substanz verwandeln soll, welche aus Traubenzucker, Dextrin und einem andern, stickstoffhaltigen Körper bestehe. Au-

Digitized by Google

Diese aus der Dammerde mittelst Kali erhaltenen Körper sind nun aller Wahrscheinlichkeit nach keineswegs als solche in derselben enthalten; es ist kaum zu bezweifeln, dass sie erst durch den Einfluss des Alkali's zu dieser Form zusammentreten. Bei der Darstellung von Humus durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Sägespähne bei höheren Temperaturen, wissen wir wenigstens mit Bestimmtheit, dass dieser Körper erst gebildet wird. Es entwickelt sich nämlich hierbei eine grofse Menge Wasserstoffgas von zerlegtem Wasser, dessen Sauerstoff an die Elemente der Holzfaser getreten ist.

Als man zuerst auf das Verhalten der Dammerde gegen Alkalien aufmerksam geworden war, zeigte sich sehr bald eine in die Augen fallende Beziehung zwischen der Fruchtbarkeit des Bodens und dem in Alkalien löslichen Theile, dem Humusgehalte desselben. Je reicher das Land an verwesenden Pfanzenstoffen, an Humus, desto üppiger die Vegetation. Diese Beziehung wurde zuerst von de Saussure bei seinen Untersuchungen über die Vegetation, vor etwa 50 Jahren nachgewiesen; sie steht über jedem Zweifel erhaben, allein man hat, auf diese Beobachtung hin Schlüsse bauend, sich Vorstellungen über die Wirkungsweise des Humus in der Dammerde hingegeben, welche jeder Grundlage entbehren und im Anfang von de Saussure selbst keineswegs in dem Mafse getheilt wurden, als sie später von Sprengel angenommen wurden.

Zahlreiche Versuche hatten die Thatsache aufser Zweifel gestellt, dass die Pflanzen im Sonnenlicht Kohlensäure einathmen, dass sie während der Nacht Kohlensäure an die Atmosphäre zurückgeben. Das richtige Verständniss dieser Erscheinung aber, der Beweis, dass die Menge der ein- und ausgeathmeten Kohlensäure durchaus verschieden sey, war einer spätern Zeit vorbehalten. Damals dachte man sich, dass eine Ausgleichung stattfinde zwischen der ein- und ausgeathmeten Kohlensäuremenge; man schloss, dass die nichts desto weniger an Gewicht zunehmende Pflanze ihre Nahrung aus einer andern Quelle als der Atmosphäre, dass sie dieselbe aus dem Boden schöpfen müsse. Man nahm an, dass die vegetabilischen Materien des Bodens, durch den Einfluss, der in demselben Boden enthaltenen Alkalien löslich gemacht, als solche von den Wurzeln der Pflanzen aufgesaugt und zur Befriedigung ihrer Bedürfnisse weiter verwendet werden. Diese Ansicht über die Wirkungsweise der Dammerde hat man viele Jahre hindurch als die richtige angenommen. Die neueste Zeit hat jedoch die Unhaltbarkeit derselben auf das Evidenteste nachgewiesen und zugleich eine höchst einfache und unabweisbare Aufklärung über die Functionen der Dammerde gegeben.

Schon im Vorhergehenden wurde auf die beinah absolute Unlöslichkeit der Dammerde in kaltem Wasser hingedeutet; man kann sich von derselben mit grofser Leichtigkeit überzeugen, wenn man das Wasser untersucht, welches sich in den Abzugscanälen der Wiesen oder in den Waldgräben ansammelt. Dieses Wasser ist klar und farblos; es enthält nur Spuren organischer Materien und doch ist es durch ganze Morgen von Dammerde hindurch filtrirt. Niemals finden sich organische Substanzen in den Stalaktiten der Tropfsteinhöhlen. Warum, kann man fragen,

---

fserdem wurden in der Lösung neben sehr wenig Chlorcalcium und Chlorkalium Spuren von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Ammoniak beobach tet.

hat das Wasser, welches, die über diesen Höhlen liegenden Schichten von Dammerde durchsickernd, eine so grofse Menge Kalks mit sich führte, nicht ebenfalls humussaure Salze aufgelöst, und bei seiner Verdunstung an der Decke der Höhlen abgesetzt? Wenn der Humus der Dammerde auflöslich wäre, müsste nicht durch lang andauernde Regen, durch Bewässerung oder gar durch Ueberschwemmung der wirksame Bestandtheil dem Boden vollkommen entzogen werden?

Brächte man Humus in künstlicher Lösung in den Boden, er könnte von den Pflanzen nicht aufgesaugt werden; Winterfrost und Sommerhitze würden seine Löslichkeit sehr bald vernichten. Ja man hat die Beobachtung gemacht, dass dunkelgefärbte Humuslösungen, wenn man sie durch Dammerde filtrirte, ungefärbt abliefen, dass also die Dammerde in diesem Falle ähnlich wirkte, wie Kohle auf Farbestoffe. Gesetzt aber, man wollte zugeben, der Humus der Dammerde werde, durch Basen löslich gemacht, von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt, so lässt sich beweisen, dass das Gewicht Kohlenstoff, welches auf diese Weise in die Pflanze gelangen kann, im Verhältniss zum wirklichen Antheil derselben, etwas sehr Unbedeutendes ist, selbst wenn man annimmt, dass der gesammte Gehalt der Pflanzen an Basen in der Form von humussauren Salzen in die Pflanzen gelangt ist, und wenn man ferner der Berechnung die Zusammensetzung des humussauren Kalkes, des humusreichsten Salzes zu Grunde legt. Ganz ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man das Gewicht der humussauren Salze berechnet, welches möglicher Weise durch das Regenwasser in die Pflanze gelangen könnte, selbst wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass alles Wasser, welches auf den Boden fällt, einzig und allein durch die Blätter der Pflanze verdunste. Man bedenke ferner, dass genauen Beobachtungen zu Folge die Kohlenstoffproduction auf Feld-, Wiesen- und Waldboden, von derselben Fruchtbarkeit, gleich grofs ist, während wir doch nur dem Felde Dünger zuführen, und dass der Waldboden trotz der Hinwegnahme des Holzertrags mit jedem Jahre statt ärmer an Humus, daran eher noch reicher wird. Das schlagendste Beispiel in dieser Beziehung liefern die sogenannten Lohstände, Eichenpflanzungen, welche man in der Regel nach zwölf- bis funfzehnjährigem Bestehen fällt. Nach Verlauf von neuen funfzehn Jahren hat man wieder eine gleiche Menge von Holz über der Oberfläche des Bodens, ohne dass der Kohlenstoffgehalt unter derselben vermindert erscheint. Wenn man endlich erwägt, dass die bisherige Vorstellung von der Wirkungsweise des Humus auch einen Urhumus voraussetzt, der vor der ersten Pflanzengeneration da war — denn wo sollte diese Generation ihre Nahrung hergenommen haben? — so kann nicht geleugnet werden, dass diese Vorstellung unbegründet ist, und dass der nichts desto weniger unverkennbare Einfluss der Dammerde auf die Vegetation in einer andern Bedingung gesucht werden muss.

Welches aber ist diese Bedingung?

Diese Frage lässt sich mit Leichtigkeit beantworten, wenn man die Form in's Auge fasst, in welcher die vegetabilische Materie in der Dammerde enthalten ist. Diese Materie befindet sich in einem fortwährenden Zustande der Veränderung, in einem constanten Umsetzungsprocess. Mit der Holzfaser gelangen die stickstoffhaltigen Producte der Pflanzen, Kleber, Casein u. s. w. zurück in den Boden. Nun weifs man aber, wie gering die Stabilität dieser stickstoffhaltigen Verbindungen ist; in Berührung mit Wasser gehen sie unverzüglich in Fäulniss über und dieser

Zersetzungszustand trägt sich auf die stabilere Holzfaser über, bei welcher er sich in veränderter Form, als Verwesung offenbart. Man erinnere sich, mit welcher Schnelligkeit frische Blätter an feuchten Orten zu Haufen aufgeschichtet, vergelben, nach und nach allen Zusammenhang verlieren und endlich zu einer lockern, pulverförmigen Masse zerfallen, die sich wie der Humus aus der Dammerde verhält und aus welcher Kalk reichlich Ammoniak entwickelt. In dem Safte der Blätter ist aber eine grofse Menge vegetabilischen Albumins enthalten.

Bringt man angefeuchtete, in Verwesung übergegangene Holzfaser, Baumwolle, Seide und dergleichen unter eine mit Luft erfüllte Glocke, so hat sich nach einiger Zeit der ganze Sauerstoffgehalt derselben in ein gleiches Volumen Kohlensäure verwandelt (Ingenhoufs, de Saussure). Setzt man der Luft unter der Glocke Wasserstoffgas zu, so beobachtet man, dass sich das Gasvolumen vermindert; es verschwindet Sauerstoff und Wasserstoff in dem Raumverhältniss, in welchem sie im Wasser vereint sind, neben Kohlensäure hat sich zugleich Wasser gebildet. (de Saussure.)

Ganz dasselbe Verhalten zeigt aber unter ähnlichen Umständen befeuchtete Dammerde.

Diese Eigenschaft der Dammerde, den Sauerstoff der sie umgebenden Atmosphäre in Kohlensäure zu verwandeln, verbreitet ein helles Licht über die Functionen derselben dem Pflanzenreiche gegenüber. Sie *ist die* langsame, aber unversiegliche Kohlensäurequelle, auf welche die junge Pflanze angewiesen ist, so lange ihr die Organe fehlen, mit welchen sie später aus der Atmosphäre zu schöpfen bestimmt ist. Erinnert man sich weiter der grofsen Begierde, mit welcher die Dammerde Wasserdampf aufsaugt, ihrer aufserordentlichen Fähigkeit, Ammoniakgas zu absorbiren, und ihres Gehaltes an unorganischen Bestandtheilen, so sieht man, dass in der Dammerde alle Bedingungen gegeben sind, von denen die Entwickelung der Pflanze in ihrer ersten Lebensperiode abhängig ist.

Die Functionen der Dammerde sind jedoch keineswegs auf die Vorbereitung der Nahrung für die junge Pflanzenwelt begrenzt, obgleich diese eine ihre wichtigsten Bestimmungen ist; auch der erwachsenen Pflanze kommt die Verwesung in der Dammerde und die damit verbundene Kohlensäureentwickelung zu gute. Nach jedem Sommerregen sieht man, wie die ganze Vegetation von neuem emporstrebt. Diese Zunahme ist nicht allein die Folge der vermehrten Wassermenge, welche der Boden der Pflanze darbot, auch die Verwesung der organischen Körper in der Dammerde, welche in dem ausgedorrten Erdreich gänzlich aufgehört hatte, beginnt beim Zutritt von Feuchtigkeit von neuem, auch der Kohlenstoffgehalt der Pflanze vermehrt sich aus der Absorption der Kohlensäure. Ungleich dem Thiere in dieser Beziehung hat die Pflanze eine beinah unbegrenzte Fähigkeit der Aufnahme. Die Menge Nahrung, welche sie aus der Atmosphäre schöpfen kann, ist überall gleich grofs, je beträchtlicher also die additionelle Zufuhr aus dem Boden ist, um so üppiger uud kräftiger gestaltet sich ihre Entwickelung.

Es braucht nun kaum noch hinzugefügt zu werden, dass die Dammerde, so unleugbar nützlich sie sich auch als Kohlensäurequelle für die Pflanzenwelt erweiset, doch keineswegs zum Gedeihen derselben unumgänglich nöthig ist. Sehr viele Gewächse sind ihrer Natur nach allein auf die Atmosphäre angewiesen. Ueppige Cactusarten wachsen in Sici-

Digitized by Google

lien aus Lavaspalten hervor, in rein vulcanischem Boden also, der keine Spur organischer Materie enthält. Jeder Gärtner weifs, dass diese Pflanzen in fruchtbarer Gartenerde sogar weit weniger gut gedeihen. Ihre Wurzeln sind zur Kohlensäureabsorption nicht geeignet. Die Wälder und Wiesen, welche die Oberfläche des Meeres bedecken, sie leben ohne Dammerde; der Stein, um den die Fucusarten ihre Wurzeln schlingen, er giebt ihnen keine Nahrung. Hyacinthen, überhaupt Pflanzen, bei denen die atmosphärischen Organe vorzugsweise ausgebildet sind, kommen in Regenwasser mit Leichtigkeit zur Blüthe. Eben so hat man in Kohlenpulver, einem Körper, der sich vor allen übrigen durch seine Unverweslichkeit auszeichnet, der aber in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak in seinen Poren zu verdichten, den üppigsten Pflanzenwuchs beobachtet (Lucas). Ja man hat Beispiele, dass Pflanzen in freier Luft schwebend zum Blühen, zur Fruchtbildung einzig und allein dadurch gebracht wurden, dass man die entblöfste Wurzel mit Regenwasser besprengte. (Magnab).

Halten wir die oben bezeichnete Wirkungsweise der Dammerde fest, so erklären sich eine Menge von Erfahrungen, die der Ackerbauer seit Jahrhunderten gemacht, eine grofse Menge von Erscheinungen, welche wir täglich beobachten können, von selbst.

Das Umackern des Feldes, das Graben des Gartenlandes, das Aufhacken des Erdreichs um die junge Pflanze herum, es soll dem Sauerstoff freieren Eintritt in die Dammerde verschaffen, damit die Verwesung kräftiger in Gang komme und schneller und reichlicher Kohlensäure entwickelt werde. Jeder Landwirth weifs, dass ein thoniger Boden die Vegetation weniger befördert, als eine Dammerde, welche neben Sand reichliche Mengen von Kalk enthält. Im ersten Fall hält sich zwar die zur Verwesung durchaus unentbehrliche Feuchtigkeit vortrefflich, allein die Luft ist durch die Beschaffenheit desselben beinah gänzlich ausgeschlossen; im andern Fall vermag der Sauerstoff mit Leichtigkeit durch die poröse Dammerde hindurch zu den vegetabilischen Stoffen zu gelangen, Verwesung wird eingeleitet und durch die Gegenwart des alkalischen Bestandtheils noch beschleunigt, die Wurzeln der Pflanze, welche sich leicht in dem Boden verbreiten können, sind ringsum von einer reichlichen Kohlensäureatmosphäre umgeben.

Auch die Methode, die Felder bisweilen mit sogenannten Brachefrüchten zu besäen und einige Fälle der Wechselwirthschaft finden ebenfalls in der angedeuteten Wirkungsweise der Dammerde die befriedigendeste Erklärung.

Die Kohlensäurequelle, welde die im Boden verwesenden vegetabilischen Stoffe der Pflanzenwelt bieten, ist allerdings lang anhaltend, aber keineswegs unerschöpflich. In dem Mafse, als die Verwesung fortgeschritten ist, wird das Weiterverwesen erschwert, es tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo die Verwandtschaft des gesteigerten Kohlenstoffgehaltes der verwesenden Materie zu dem Wasserstoffgehalt derselben, dem Bestreben dieses Wasserstoffs sich an der Luft zu oxydiren, das Gleichgewicht hält, es bleibt eine braune lockere Masse, der Moder, zurück, der Hauptbestandtheil der Braunkohlenlager und Torfmoore, welche das nördliche Europa bedecken. Bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit allein entbehrt der Moder durchaus der Fähigkeit, weiter zu verwesen, die obersten Schichten der Braunkohlenlager halten sich Jahrhunderte lang unverändert an der Atmosphäre. In der Dammerde dagegen verschwinden bei

Digitized by Google

dem fast nie fehlenden Gehalt an Alkalien, welche, wie man weifs, die Verwesung in so hohem Grade befördern, nach und nach auch die letzten Spuren organischer Materie.

Man sieht daher leicht ein, dass bei mehrjähriger Cultur von Pflanzen, welche viele Nahrung aus dem Boden schöpfen, ohne dass sie ihm deshalb beträchtliche Mengen organischer Ueberreste zuführen, die Dammerde zuletzt an vegetabilischen Bestandtheilen vollständig verarmen muss.

Durch Bepflanzung des Bodens mit den sogenannten Brachefrüchten, mit Buchweizen, Roggen, Klee und dergleichen, durch Einackerung der aufgeschossenen Vegetation in den Boden hört die Unfruchtbarkeit desselben für die frühere Pflanzengattung auf.

Demselben Uebelstande hilft der Landwirth auch dadurch ab, dass er sein Feld mehrere Jahre hindurch mit Gewächsen bebaut, welche durch starke Entwickelung der Blätter eine grofse Menge von Kohlenstoff aus der Atmosphäre schöpfen. Esparsette z. B. eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Während der Cultur dieser Pflanze erhält der Boden fortwährend die reichlichen Secretionen derselben, beim Wechsel verbleibt ihm die ganze beträchtliche Wurzelmasse, welche allmälig in Verwesung übergehend, ihn wieder für die Ernährung einer Reihe von Vegetationen derselben Pflanze befähigt, die ihn früher ausgesogen hatte.

Durch beide Mittel wurde eine künstliche Dammerdebildung bewirkt. *H.*

Dampf (lat. *Vapor*, franz. *Vapeur*, engl. *Vapour*, *Steam*, holländ. *Stoom*, *Damp*, dän. *Damp*, schwed. *Ånga*) nennt man gegenwärtig in der wissenschaftlichen Sprache jeden Körper im luftförmigen Zustande, sobald er fähig ist, unter einem gewissen Druck und bei einer gewissen Temperatur diesen Zustand zu verlieren und in den flüssigen oder starren überzugehen, während man unter Gas einen solchen luftförmigen Körper versteht, welcher seine Luftförmigkeit unter allen Umständen behält.

Die Unbeständigkeit ihres Aggregatzustandes bildet die einzige Verschiedenheit der Dämpfe von den Gasen; in allen übrigen Stücken kommen sie mit letzteren vollkommen überein. Indess ist auch diese Verschiedenheit nur eine relative. Die neueren Erfahrungen haben die Zahl der Körper, welche, obiger Definition gemäfs, zu den Gasen gerechnet werden müssen, aufserordentlich verringert. Es sind gegenwärtig nur drei, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die man noch nicht in den flüssigen oder starren Zustand hat versetzen können, und selbst von diesen ist mit allem Grunde zu glauben, dass es dereinst noch gelingen werde. Die Zerfällung der luftförmigen Substanzen in Gase und Dämpfe wird also vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus wenig gerechtfertigt, um so weniger, als man bei den flüssigen und starren Körpern, wo hinsichtlich des Grades, mit welchem sie ihren Aggregatzustand zu behaupten suchen, eine ähnliche Unterscheidung durch besondere Namen zu machen wäre, niemals eine solche gemacht hat. Gegenwärtig, wo es so gut als gewiss anzusehen ist, dass es keine Körper von absoluter Luftförmigkeit giebt, kann man nur sagen, dass Gase die schwieriger, und Dämpfe die leichter liqueficirbaren luftförmigen Substanzen bezeichnen. Und wirklich ist auch dies der Sinn, in welchem für jetzt beide

Wörter gebraucht werden, denn man spricht einerseits von Chlorgas, Kohlensäuregas u. s. w., obwohl diese Gase längst condensirt worden sind, und andrerseits von Salpeterätherdampf, wiewohl derselbe den Gasen schon sehr nahe kommt.

Immer versteht man unter Dampf einen Körper von wahrhaft luftförmiger Gestalt, deren charakteristische Eigenschaft bei vollkommner Klarheit (nicht immer aber Farblosigkeit) ein nur durch äufsere Kräfte beschränktwerdendes Streben zur Ausdehnung ist. Hat er diese Gestalt nicht, erscheint er vielmehr als ein trübes, in anderen luftförmigen Substanzen schwebendes Wesen ohne Spannkraft, das sich bei näherer Betrachtung als ein blofses Aggregat höchst zarter flüssiger oder starrer Theilchen erweist, so bekommt er in der wissenschaftlichen Sprache, je nach Umständen, die Namen Dunst, Qualm, Brodem, Wasem, Rauch, Nebel, Wolke u. s. w.[1])

Dampfbildung.

Sehr viele, wenn nicht alle, Körper, starre wie flüssige, haben die Eigenschaft zu verdampfen oder in Dampf überzugehen. Je nach der Leichtigkeit, mit welcher sie verdampfen, theilt man sie in flüchtige und nicht flüchtige Körper. Es scheint indess für alle eine Temperaturgrenze zu geben, unterhalb welcher sie nicht verdampfen. Wenn man etwas Quecksilber in ein Fläschchen giefst und darüber einen Streifen Blattgold aufhängt, so wird dieser, bei gewöhnlicher Zimmerluft, nach einigen Wochen eine weifse Farbe zeigen, ein Beweis, dass Dämpfe vom Quecksilber aufstiegen und ihn amalgamirten. Stellt man dagegen diesen Versuch bei etwa — 6° R. an, so bleibt das Goldblatt unverändert, woraus folgt, dass das Quecksilber bei dieser Temperatur nicht verdampft. Aus diesen und ähnlichen Erfahrungen schliefst Faraday, dass die Dampfbildung überhaupt eine Grenze habe und dass dieselbe allemal da liege, wo die durch die Wärme bewirkte Abstofsung zwischen dem starren oder flüssigen Körper und den Dampftheilchen überwältigt werde von dem Gewichte der letzteren[2]). Oberhalb dieser Grenze verdampfen nun alle Körper.

Bei den starren Körpern geschieht das Verdampfen nur von der Oberfläche aus, und offenbar, ohne dass sie dabei den flüssigen Zustand durchlaufen, wie man dies deutlich an dem Verdampfen des Eises, des Camphors, Jods und ähnlicher Körper sieht. Bei den flüssigen Substanzen kann dagegen das Verdampfen in doppelter Weise geschehen, sowohl von der Oberfläche als von Innen oder vielmehr von beiden Orten aus. Ersteres heifst im eigentlichen Sinne Verdampfen, und, wenn es absichtlich veranstaltet wird, Abdampfen (s. dieses). Letzteres führt den Namen Sieden. Dies erfolgt, wenn die im Innern einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe eine solche Spannkraft erlangt haben, dass sie dieselbe durchbrechen können. Die Dämpfe heben alsdann die Flüssigkeit an ihrer Oberfläche in Gestalt halbkugelförmiger Blasen, die zwar bald platzen, aber, ehe sie es thun, wie

---

[1]) Ursprünglich hat das Wort Dampf offenbar auch dieselbe Bedeutung gehabt, wie es sie noch gegenwärtig im gemeinen Leben hat, und das Wort Damp in der englischen, holländischen, dänischen, schwedischen und plattdeutschen Sprache. Erst in der Wissenschaft hat es seinen jetzigen Stempel erhalten.

[2]) Poggend. Annal. Bd. IX. S. 1.

Digitized by Google

Stempel wirken, auf deren Aufsenseite, je nachdem das Sieden im Freien oder in einem geschlossenen Gefäfs geschieht, entweder die Atmosphäre oder der bereits vorhandene Dampf einen Gegendruck ausübt. Daher ist die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit siedet, verschieden, nicht nur nach der Natur der Flüssigkeit, sondern auch nach der Gröfse des auf ihr lastenden äufsern Drucks (gewöhnlich des der Atmosphäre), während ein solcher Druck auf das von der Oberfläche aus geschehende Verdampfen einer Flüssigkeit keinen andern Einfluss hat, den er freilich auch auf das Sieden ausübt, als dass er es, je gröfser oder geringer er ist, mehr oder weniger verlangsamt, und die Verschiedenheit der Gröfse des Verdampfens, unter sonst gleichen Umständen, im luftvollen, luftverdünnten und luftleeren Raum giebt davon den augenfälligsten Beweis (s. Abdampfen, Chryophor). Auf das blofse Verdampfen ist auch, so viel man weifs, die Natur des Gefäfses ohne Einfluss, während die Siedhitze dadurch ein wenig abgeändert wird. Bei beiden Processen, beim Verdampfen und Sieden, wird die Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten Dampfes vergröfsert durch eine Bewegung der über der verdampfenden Flüssigkeit befindlichen Atmosphäre, sobald dieselbe nicht schon mit Dampf gesättigt ist. Darauf beruhen verschiedene Methoden zur Beschleunigung des Abdampfens (s. dieses), auch die Wirkung des Windes beim Gradiren der Soole. Das Verdampfen endlich wird, seiner Gröfse nach, sehr bedingt durch die bereits in der Atmosphäre vorhandene Menge des Dampfes der Flüssigkeit. Je freier sie davon ist, *desto* rascher geschieht das Verdampfen. Daher erfolgt dieser Process bei wässrigen Flüssigkeiten in trockner Luft schneller als in feuchter; ja in sehr feuchter kann der Fall eintreten, dass sie (z. B. Salzlösungen, Schwefelsäure) statt Wasserdampf auszugeben, vielmehr denselben von der Luft aufnehmen. Ebenso verhält es sich mit vielen der festen Körper, die man, dieser Eigenschaften wegen, hygroskopische nennt. Chlorcalcium ist einer der ausgezeichnetsten. Diejenigen der hygroskopischen Körper, welche die Eigenschaft, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre, Wasserdampf auszugeben oder aufzunehmen, im hohen Grade besitzen, z. B. verschiedene organische Substanzen, wie Haare, Fischbein, Grannen mehrer Pflanzen, werden daher als Anzeiger dieses Feuchtigkeitszustandes gebraucht (s. Hygrometrie). Sieden und Verdampfen stehen übrigens, unter sonst gleichen Umständen, im geraden Verhältniss zur Gröfse der Oberfläche, von welcher aus diese Processe vor sich gehen, und wenn sie also Fortschaffung des Dampfes zum Zweck haben, muss die Oberfläche möglichst grofs genommen werden (s. Abdampfen).

Die Dampfbildung ist immer mit Verschluckung von Wärme verknüpft, weil jeder Körper im luftförmigen Zustande einer gröfsern Wärmemenge bedarf, als, bei gleicher Temperatur, im flüssigen oder starren (s. Aggregatform). Auf dieser Wärmeverschluckung beruht die Beständigkeit der Siedhitze, indem die Wärme, welche einer siedenden Flüssigkeit fortwährend durch das Feuer zugeführt wird, in eben dem Mafse mit dem gebildeten Dampfe entweicht. Es beruht darauf auch das Erkalten einer von der Oberfläche aus verdampfenden Flüssigkeit, welches erfolgt, wenn ihr die mit dem Dampfe fortgehende Wärme nicht auf anderm Wege ersetzt wird (s. Alcarazas).

Gebundene Wärme der Dämpfe.

Die Wärmemenge, deren ein Körper bedarf, um, ohne Aenderung der Temperatur, aus dem flüssigen in den gasigen Zustand überzugehen, und die er also wirklich verschluckt, wenn ein solcher Uebergang erfolgt, nennt man gebundene oder latente Wärme des Dampfes, Verdampfungs- (Verdünstungs-) Wärme (Chaleur d'élasticité nach einigen französischen Physikern). Ihre Entdeckung verdankt man dem schottischen Physiker Black i. J. 1762. Sie ist verschieden nach Natur der Flüssigkeit, auch verschieden nach Druck und Temperatur, bei welcher jener Uebergang erfolgt, doch herrscht darüber noch grofse Ungewissheit. Am besten ist sie bisher für die Siedhitze, unter dem einfachen Druck der Atmosphäre, bestimmt worden, indess auch nur mit einer sehr kleinen Zahl von Flüssigkeiten.

Die in der Regel angewandte und von Irvine herstammende Methode, die latente Wärme eines Dampfes zu ermitteln, besteht darin, dass man bestimmt, wie viel Wärme er verliert, um in den flüssigen Zustand zurückzugehen, eine Menge, die offenbar der zur Verwandlung der Flüssigkeit in Dampf erforderlichen gleich seyn muss. Um demnach diese Bestimmung für die Siedhitze, unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre, vorzunehmen, bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in einem Destillirgefäfse zum Sieden und leitet den gebildeten Dampf in einem schlangenförmigen Rohre durch einen mit kaltem Wasser gefüllten Behälter. Dadurch wird der Dampf sich wieder zur Flüssigkeit verdichten und das Kühlwasser um ein Gewisses erwärmen. Die Wärmemenge nun, welche das Kühlwasser gewinnt, weniger die, welche die aus dem Dampf entstandene Flüssigkeit verliert, von ihrer Siedhitze an bis zu der Temperatur, mit welcher sie unten aus dem Schlangenrohre abfliefst, ist offenbar diejenige, welche der Dampf bei seinem Rückgange in Flüssigkeit von gleicher Temperatur abgiebt; d. h. die latente Wärme desselben.

Bezeichnet man mit M das Gewicht des Kühlwassers, mit m das des gebildeten und wieder zur Flüssigkeit verdichteten Dampfs, mit T und T' die Temperatur des Kühlwassers zu Anfange und zu Ende des Versuchs, mit t die Siedhitze der Flüssigkeit d. h. die Temperatur des Dampfes, mit t' die Temperatur der daraus wiederhergestellten und aus dem Kühlgefäfs abfliefsenden Flüssigkeit und endlich mit s ihre specifische Wärme, die des Wassers dabei zur Einheit genommen: so ist die vom Kühlwasser gewonnene Wärme $= M(T - T')$, die von der wiederhergestellten Flüssigkeit verlorne $= ms(t - t')$. folglich die vom Dampf abgetretene, wenn man die latente oder gebundene Wärmemenge für die Gewichtseinheit derselben mit λ bezeichnet,

$$m\lambda = M(T - T') - ms(t - t').$$

Dies ist die Idee des Verfahrens, welches im Wesentlichen mit dem übereinkommt, nach welchem in dem Calorimeter (s. dieses) die Verbrennungswärme bestimmt wird. Bei der wirklichen Anwendung sind noch verschiedene Berichtigungen (wegen Erwärmung des Kühlgefäfses nebst Schlangenrohr, so wie wegen des Wärmeverlustes in Folge von Strahlung und Mittheilung an die äufsere Luft) erforderlich, die wir hier aber nicht näher angeben können. Man findet sie in den Abhandlungen von Despretz und Brix, denen wir die neuesten und sichersten Bestimmungen dieser Art verdanken und deren Resultate in nachfolgender Tafel angegeben sind.

Digitized by Google

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Als Flüssigkeit.			Dampf.			
	Dichtigkeit.	Spec. W.	Siedp.	Gesmt. Wärme. (auf Wasser bez.)	Gebun. Wärme. (auf Wasser bez.)	Gesmt. Wärme. (auf d. eig. Flüss. bezogen.)	Gebun. Wärme. (auf d. eig. Flüss. bezogen.)
Wasser . .	1,000	1,000	100° C.	640	540	640	540 [1])
Alkohol . .	0,793 *b.* 10°,5 C.	0,622	78,7	255,5	207,7	410,7	331,9
Aether . . .	0,715	0,520	35,5	109,3	90,8	210	174,5
Terpenthinöl	0,872	0,462	156,8	149,2	76,8	323	166,2

(Nach Despretz. Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIV. p. 323.)

Wasser . .	1,000	1,000	100° C.	640	540	640	540
Alkohol . .	0,798 *b.* 14°,6 C.	0,6	78,4	258,0	211	430,0	351,7
Aether . . .	0,726 *b.* 14,4	0,55	34,9	109,2	90	198,6	163,6
Terpenthinöl	0,867 *b.* 14,0	0,41	158,7	142,9	77,8	348,5	189,8
Citronenöl .	0,852 *b.* 14,6	0,45	176,1	159,0	79,8	353,3	177,3
Steinöl . . .					76,3		

(Nach Brix Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LV. S. 341.)

Die vier ersten Columnen bedürfen keiner Erläuterung. Die sechste enthält die eigentlichen Resultate der Versuche, nämlich die gebundene Wärme λ der untersuchten Dämpfe. Es sind die Gewichtsmengen Wasser, welche um einen Grad der hunderttheiligen Thermometerscale in *ihrer* Temperatur erhöht werden, wenn sie die Wärme aufnehmen, welche die Gewichtsmenge Eins von einem der genannten Dämpfe während seines Uebergangs aus dem gasigen in den flüssigen Zustand bei der in Columne IV. angegebenen Temperatur, d. h. beim Siedpunkte der Flüssigkeit, verliert. Die fünfte Columne giebt, eben so ausgedrückt, die in demselben Gewichte Dampf enthaltene gesammte Wärmemenge; ihre Zahlen entstehen aus denen der sechsten durch Addition der der vierten d. h. der Siedtemperaturen, nachdem man diese mit den entsprechenden specifischen Wärmen der Flüssigkeiten (Col. III.) multiplicirt hat. Die Zahlen der Columne VII. und VIII. sind denen der fünften und sechsten analog, nur dass darin die gesammte und die gebundene Wärme ausgedrückt sind durch die Gewichtsmengen, welche sie von der eigenen, den Dampf liefernden Flüssigkeit um einen hunderttheiligen Grad erwärmen würden. Diese Zahlen entspringen aus denen der beiden vorhergehenden Columnen durch Division mit den specifischen Wärmen der Flüssigkeiten [2]).

---

[1]) Die Zahlen 540 und 640 sind das Resultat späterer Versuche, die Despretz in seinem Traité éd. 2me p. 114 beiläufig erwähnt; bei den früheren fand er sie respective 631 und 531.

[2]) Die Zahlen der vier letzten Columnen können auch Grade vorstellen, nämlich die Temperaturen, welche eine dem Dampfe gleiche Gewichtsmenge von respective Wasser oder der eignen Flüssigkeit des Dampfes durch dessen gesammte oder gebundene Wärme annähme, wenn die Flüssigkeiten bei diesen Temperaturen ihren flüssigen Zustand behielten und nicht merklich andere specifischen Wärmen besäfsen. Es sind in diesem Sinne nur ideelle Zahlen. Uebrigens ist zu bemerken, dass, wenn man nach Réaumur'schen Graden rechnet, die Zahlen der vier letzten Columnen gleich denen der vierten, um ein Fünftel zu verringern sind. Die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten, deren Werthe auf die Zahlen der fünften, siebenten und achten Columne einen so beträchtlichen Einfluss haben, sind von Despretz und Brix nicht selbst bestimmt, sondern von anderen Physikern entlehnt.

So wird, nach Brix, ein Pfund Dampf von Alkohol, der bei 78°4 C. siedet, bei dieser Temperatur so viel Wärme enthalten, als nöthig ist, um 258 Pfund Wasser oder 430 Pfund desselben Alkohols um 1 °C. zu erwärmen, und wenn er, bei derselben Temperatur, in flüssigen Alkohol übergeht, wird er, ohne seine Temperatur zu ändern, so viel Wärme verlieren, als erfordert wird, um die Temperatur von 211 Pfund Wasser oder 351,7 Pfund Alkohol um 1°C. zu erhöhen.

Unter den obigen Resultaten ist für die Anwendungen, sowohl in der Wissenschaft als in der Technik, die latente Wärme des Wasserdampfes offenbar die wichtigste, wesshalb sie auch von anderen Physikern als den genannten mehrfach bestimmt worden ist, leider aber entweder ohne hinreichende Genauigkeit oder ohne nähere Angabe des Details der Untersuchung; so von Watt im Mittel mehrere Versuche zu 524,6, von Ure zu 493,4 [1]), von Lavoisier und Laplace zu 555, von Gay-Lussac zu 550 und von Dulong 543. Letztere, wahrscheinlich sehr genaue Bestimmung kommt mit der von Despretz und von Brix nahe überein.

Alle diese Angaben gelten für den gewöhnlichen Druck der Atmosphäre und der dabei stattfindenden Siedhitze der Flüssigkeiten. Ueber die Verschiedenheit derselben bei anderen Drucken und Temperaturen ist, wie schon erwähnt, man noch in Ungewissheit. Nach Southern würde die gebundene Wärme eine constante Grösse seyn, also die gesammte Wärme des Dampfes geradezu um die Zunahme der Temperatur wachsen. Wenn z. B. die gesammte Wärme des Wasserdampfes unter dem Druck $0^m,76$ und bei der Temperatur $100^0 = 100 + 540 = 640$ gesetzt wird, würde sie bei $2 \times 0^m,76$ und $121^0,4$ C. $= 121,4 + 540 = 661,4$. Nach älteren Versuchen von Watt, mit denen neuere von Clément, Despretz und Pambour übereinkommen, würde dagegen die gesammte Wärmemenge constant, und die gebundene veränderlich seyn. Die erstere würde nämlich im zweiten der eben genannten Fälle auch 640 betragen, folglich die gebundene $= 640 - 121,4 = 518,6$. Nach Dulong's leider nicht weiter bekannt gewordenen Versuchen sollen jedoch beide Angaben unrichtig seyn (Lamé, Traité, T. 1. Leç. XXI).

Spannkraft der Dämpfe.

Lange Zeit hat man geglaubt, dass die Dämpfe, wenigstens in niederen Temperaturen, in grofsem Abstande vom Siedpunkte ihrer Flüssigkeit, sich aus dieser nur unter Vermittlung der atmosphärischen Luft erhöben, vermöge einer Lösekraft, ähnlich der, wie sie das Wasser auf Salze ausübt. Es ist jedoch leicht, diesen Irrthum augenfällig zu widerlegen.

Man nehme zwei über 30 Zoll lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, fülle sie mit Quecksilber, verschliefse sie oben mit dem Finger, kehre sie um, und stelle sie neben einander, das untere Ende derselben in eine mit Quecksilber gefüllte Schale getaucht. Nachdem man den Finger fortgezogen, wird das Quecksilber sinken bis auf die gewöhn-

---

[1]) Ure hat aufser dem Wasserdampfe noch die Dämpfe mehrer Flüssigkeiten auf ihre latente Wärme untersucht. Seine Resultate sind aber, wie Brix gezeigt, nicht nur von experimenteller Seite mangelhaft, sondern auch unrichtig berechnet. Richtig berechnet geben sie, für Centesimalgrade, folgende Werthe für:

Wasser	= 493,4	Steinöl	= 72,1
Alkohol (Sp. Gew. 0,825)	= 221,6	Salpetersäure (Sp. Gw. 1,494)	= 274,6
Aether (Siedp. 44°,4) . .	= 157,0	Ammoniak (Sp. Gew. 0,978)	= 456,6
Terpenthinöl	= 65,6	Essig (Sp. Gew. 1,007) . .	= 464,5

Digitized by Google

liche Höhe, welche es in einem Barometer einnimmt. Diese Höhe wird in beiden Röhren gleich seyn, und über dem Quecksilber wird sich ein luftleerer Raum befinden, ein vollkommen luftleerer, sobald man die Vorsicht traf, das Quecksilber nicht blofs in die Röhre zu giefsen, sondern darin auch noch auszukochen, so lange, bis jede Luftblase entfernt worden. Nun bringe man mittelst einer am Ende gekrümmten und zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre einige Tropfen Wasser, Alkohol oder irgend einer andern flüchtigen Flüssigkeit in die eine Röhre. So wie sie, durch das Quecksilber aufsteigend, die Oberfläche desselben erreicht haben, wird dieses sinken, und, je nach der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur, einen bedeutend tiefern Stand als in der andern Röhre annehmen. Da das geringe Gewicht der Flüssigkeit offenbar nicht das Quecksilber herabgedrückt haben kann, so muss dies eine Folge des entstandenen Dampfes seyn. Der Versuch beweist also, dass Dämpfe nicht nur ganz ohne Mitwirkung der Luft, im leeren Raume, gebildet werden, sondern auch daselbst eine grofse Spannkraft (Elasticität, Expansivkraft), ausüben.

Der eben genannte Versuch kann noch eine andere wichtige Thatsache lehren, sobald man die Röhre etwas lang (wenigstens 60 Zoll lang) nimmt, sie ungefähr bis zur Hälfte in Quecksilber taucht (wozu es natürlich eines tiefen Gefäfses, einer weiten Röhre, bedarf), und nur äufserst wenig Flüssigkeit in dieselbe bringt. Zieht man nun die Röhre langsam empor, so findet man, dass die Höhe des innern Quecksilbers über dem äufsern sich nicht ändert, folglich der mit Dampf erfüllte Raum fortwährend wächst, so lange nur die Temperatur dieselbe bleibt und so lange noch eine Spur von der verdampfenden Flüssigkeiten da ist. Dies beweist, dass der Dampf unter diesen Umständen seine Spannkraft nicht ändert, obwohl seine Menge zunimmt. Setzt man aber das Herausziehen der Röhre weiter fort, nachdem schon alle Flüssigkeit verdampft ist, so sieht man den Unterschied zwischen den beiden Quecksilberspiegeln, innen und aufser der Röhre, zunehmen, so lange die Länge der Röhre diese Operation fortzusetzen erlaubt. Dies beweist, dass nun die Spannkraft des Dampfes geringer ist als zuvor, denn der Druck, den diese Spannkraft auf das Quecksilber ausübt, addirt zum Druck der Quecksilbersäule, welcher deren Länge proportional ist, ist nothwendig gleich dem Druck der Atmosphäre auf den äufsern Quecksilberspiegel, einem Druck, den man für die Dauer eines solchen Versuchs als constant ansehen kann.

Setzt man den Versuch in umgekehrter Weise fort, indem man die Röhre langsam herablässt, so sieht man, vorausgesetzt immer, dass man für eine constante Temperatur sorge, den Unterschied zwischen den beiden Quecksilberspiegeln abnehmen bis zu dem Punkt, wo wieder Flüssigkeit an den Wänden der Röhre zum Vorschein kommt. Von da ab bleibt dieser Unterschied, folglich auch die Spannkraft des Dampfes, constant, und das fernere Herabdrücken der Röhre hat weiter keine Folge, als dass eine immer gröfsere Menge des Dampfes in den flüssigen Zustand übergeführt wird.

Wiederholt man den Versuch mit verschiedenen Flüssigkeiten, so erweist sich zwar die Spannkraft, welche der Dampf in Berührung mit seiner Flüssigkeit besitzt, als verschieden nach deren Natur, z. B. gröfser beim Aether und Alkohol als beim Wasser, aber für jeden von ihnen ist sie immer constant für eine und dieselbe Temperatur. Da sie zugleich die gröfste ist, welche der Dampf für diese Temperatur annehmen kann, so nennt man sie das Maximum seiner Spannkraft oder Spannung für

diese Temperatur. Man sagt auch wohl alsdann der Dampf sey in seinem Sättigungszustand, oder der Raum sey mit Dampf gesättigt.

Je höher die Temperatur, desto gröfser ist das entsprechende Maximum der Spannkraft eines Dampfes. Wie übrigens diese Temperatur auch seyn mag: unterhalb des zugehörigen Maximums zeigen die Dämpfe keine Verschiedenheit von den Gasen, d. h. unter Drucken geringer als dieses Maximums, wo also die Dämpfe nicht mehr mit ihren Flüssigkeiten in Berührung stehen, weil diese vollständig verdampft sind, befolgen sie wie die Gase das Mariotte'sche Gesetz, entweder streng oder mit keiner gröfsern Abweichung, als man sie in neuerer Zeit bei den Gasen selber beobachtet haben will.

Analog verhält es sich mit den Einwirkungen der Temperatur auf sie. Ein auf seinem oder auch unter seinem Spannungs - Maximum befindlicher Dampf, stärker erwärmt, zeigt in seiner Ausdehnung keine Verschiedenheit von den Gasen. Er folgt dem im Artikel Ausdehnung angegebenen Gesetz oder weicht von demselben nicht stärker ab, als es, neueren Erfahrungen zufolge, auch die Gase thun. Dasselbe gilt von der Erkaltung eines Dampfes, der eine höhere Temperatur besitzt als seinem Spannungs-Maximum zukommt. So wie er aber bei dieser Erkaltung unter die diesem Maximum entsprechende Temperatur herabsinkt, wird sogleich ein Theil der Flüssigkeit aus ihm niedergeschlagen; er verliert aber dadurch seinen Sättigungszustand nicht, sondern geht, unter Volumsverringerung auf dasjenige Maximum von Spannkraft zurück, welches der Temperatur entspricht, auf die er erkaltet worden ist.

Dies sind die Eigenthümlichkeiten der Dämpfe in Bezug auf Druck und Temperaturverhältnisse. So lange die Dämpfe für sich da sind (oder auch blofs mit Gasen, zu denen sie keine chemische Verwandtschaft haben, in Berührung stehen), zeigen sie keine specifische Verschiedenheit von den Gasen. Erst wenn sie so weit zusammengedrückt oder erkaltet werden, dass ein Theil derselben in den flüssigen Zustand übergeht, dass sie also wieder mit ihrer eigenen Flüssigkeit in Berührung kommen, tritt ein abweichendes Verhältniss ein, das aber auch bei den luftförmigen Substanzen, die man für gewöhnliche Gase nennt, stattfindet, nur nicht unter so gewöhnlichen Umständen, weil stärkere Drucke oder gröfsere Temperaturerniederungen nothwendig sind, um dieselben in den flüssigen oder starren Zustand zurückzuführen.

Hiernach ist klar, dass, in dieser Beziehung, die Hauptaufgabe bei den Dämpfen darin besteht, für jeden derselben das irgend einer Temperatur entsprechende Maximum seiner Spannkraft festzusetzen.

Bestimmung der Spannungs-Maxima der Dämpfe. Die hierzu angewandten Methoden zerfallen in zwei Klassen, je nachdem die zu messende Spannkraft des Dampfes kleiner oder gröfser als der gewöhnliche Druck der Atmosphäre ist, d.h. die entsprechende Temperatur niedriger oder höher als die, bei welcher die den Dampf liefernde Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre siedet.

Für Temperaturen unterhalb des Siedpunktes dieser Flüssigkeit hat man drei Methoden.

1) Man füllt zwei gerade, etwa 30 par. Zoll lange und wenigstens 4 Linien im Durchmesser haltende Röhren mit wohl darin ausgekochtem Quecksilber, stellt sie umgekehrt neben einander in Quecksilber, bringt in die eine etwas von der zu verdampfenden Flüssigkeit, umgiebt sie beide

mit einer weitern Röhre, die Wasser oder Eis aufnehmen kann, versetzt sie durch diese Hülle auf die beabsichtigte Temperatur und misst endlich an einer senkrechten mit kleinen Fernröhren versehenen Scale, um wie viel das Quecksilber in der einen Röhre, durch den erzeugten Dampf herabgedrückt, niedriger steht als in der andern, deren Vacuum luftleer gelassen ist. Statt der letztern Röhre kann auch ein gewöhnliches, aber gutes Barometer beobachtet und mit dem Stande des Dampfbarometers verglichen werden. In beiden Fällen muss der Längenunterschied beider Quecksilbersäulen auf eine feste Temperatur, am besten 0°, reducirt werden. Dieser Methode bedienten sich, mit geringen Abweichungen, Watt, Robinson, Dalton, Ure, Betancourt, Kämtz u. a. Physiker. Sie kommt, wie man sieht, darauf zurück, dass man die Spannkraft des Dampfes auf eine Quecksilbersäule wirken lässt, auf deren anderes Ende der Druck der Atmosphäre lastet. Dieser Druck weniger dem Druck der Quecksilbersäule ist dann nothwendig gleich der Spannkraft des Dampfes.

2) Bei der zweiten Methode lässt man diese Spannkraft auf eine Quecksilbersäule wirken, über deren anderm Ende ein Vacuum befindlich ist. Man verbindet nämlich den kürzern Schenkel oder das Gefäfs eines Barometers luftdicht mit einer tubulirten Glaskugel oder Glasretorte, schüttet in diese eine hinreichende Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit, schafft mittelst der Luftpumpe oder mittelst Sieden der Flüssigkeit oder zugleich auf beide Weisen alle Luft vollständig fort, und verschliefst nun den Tubulus, der dazu mit einem Hahne versehen seyn muss. Die Höhe der dann bei verschiedenen Temperaturen von der Spannkraft des Dampfes getragenen Quecksilbersäule ist direct das Mafs dieser Kraft; die Quecksilbersäule selbst natürlich wiederum auf eine feste Temperatur reducirt gedacht. So verfuhren Schmidt, August, u. A.

3) Man verbindet eine Glasretorte oder ein anderes zweckmäfsiges Kochgefäfs, welches mit der zu verdampfenden Flüssigkeit etwa zur Hälfte gefüllt ist, luftdicht mit einem grofsen Recipienten, der eine Barometerprobe enthält und bis zu verschiedenem Grade ausgepumpt wird. Dann bringt man die Flüssigkeit in der Retorte zum Sieden, und misst sowohl deren Temperatur als die durch die Barometerprobe angezeigte Spannkraft der elastischen Flüssigkeiten (Luft und Dampf) im Recipienten. Man beobachtet also den Siedpunkt der Flüssigkeit unter dem mehr oder weniger künstlich verringerten Druck der Atmosphäre. Innerhalb gewisser Grenzen kann man diese Bestimmung auch ganz im Freien vornehmen, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit an Tagen, an denen der Barometerstand sehr verschieden ist, oder wenn man es haben kann, an Orten, die in sehr verschiedener Höhe über dem Meere liegen, zum Sieden bringt, und den Siedpunkt, so wie den gleichzeitigen Barometerstand unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln beobachtet. Bei dieser Methode ist der durch den Barometerstand gemessene Druck der Atmosphäre unmittelbar das Mafs der Spannkraft des Dampfes.

Nach diesen Methoden hat man, besonders für den Wasserdampf, eine beträchtliche Zahl von Bestimmungen der Spannungs-Maxima unterhalb des Siedpunkts der Flüssigkeit ausgeführt, und auf diese wiederum eine noch gröfsere Zahl von Formeln für die Beziehung zwischen diesen Maximis und den entsprechenden Temperaturen aufgestellt. Leider muss man indess bekennen, dass von allen bisherigen Bestimmungen keine den Anforderungen genügt, die man heutiges Tages zu machen berechtigt ist.

Weder die Spannkraft, noch die Temperatur ist bei irgend einer mit der Genauigkeit gemessen worden, welche für die Zweckmäfsigkeit unumgänglich erfordert wird. Sie alle können daher nur als erste Annäherungen betrachtet werden, die so lange beizubehalten sind, bis diese grofse Lücke in unseren physikalischen Kenntnissen durch eine scharfe Untersuchung genügend ausgefüllt worden ist.

Für Temperaturen oberhalb des Siedpunktes entwickelt man den Dampf bei Siedhitze der Flüssigkeit unter verschiedenem Druck in einem Dampfkessel oder Papinschen Topf d. h. in einem starken, gusseisernen Gefäfse, das, nach Einfüllung der Flüssigkeit, bis auf die zum Austritt des Dampfes bestimmte Oeffnung luftdicht verschlossen wird. Während die Temperatur durch ein in den Kessel eingelassenes Thermometer angegeben wird, misst man die Spannkraft des Dampfes entweder durch Gewichte, mit welchen ein jene Oeffnung verschliefsendes Ventil von wohl bekanntem Querschnitt belastet wird, oder besser durch die Höhe der Quecksilbersäule in einer Uförmigen Röhre, deren eines Ende mit dem Dampfkessel verbunden ist und deren anderes offen in die Atmosphäre mündet. In beiden Fällen ist zu der gemessenen Gröfse der Spannkraft, um ihren wahren Werth zu erhalten, noch der Druck der Atmosphäre zu addiren. Bei der ersten Methode, die unter andern von Arzberger angewandt worden, findet man so die Spannkraft des Dampfes ausgesprochen durch den Druck, den sie, in irgend einem Gewichte angegeben, auf eine Fläche von bestimmter Gröfse ausübt. Mittelst der im Artikel Atmosphäre gegebenen Daten lässt sich dann dieser Druck entweder in Zahlen von Atmosphären oder in Längen von Quecksilbersäulen verwandeln. Bei der zweiten Methode ergiebt sich die Spannkraft direct in den letzteren Mafsen. Diese zweite Methode, die zu wissenschaftlichem Behufe den Vorzug verdient, ist in neuerer Zeit von Dulong, im Namen einer von der Pariser Akademie ernannten Commission, zur Ermittlung der Spannkraft des Wasserdampfes befolgt worden und die dabei gewonnenen Resultate sind ohne Zweifel die einzigen, die von den bisher oberhalb des Siedpunkts gemachten Bestimmungen volles Vertrauen haben. Sie verdienen, abgesehen von der anerkannten Geschicklichkeit und Sorgfalt der Experimentatoren, hauptsächlich deshalb Vertrauen, weil dabei nicht nur die Temperatur des Dampfes in doppelter Weise, geradezu und durch die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, bestimmt ward, sondern auch die Thermometer von eisernen Röhren umgeben und somit gegen den Druck des Dampfes geschützt wurden, ohne welche Vorsicht sie nothwendig eine zu hohe Temperatur anzeigen. Es ward dabei jedoch die Spannkraft des Dampfes nicht unmittelbar durch eine Quecksilbersäule gemessen, sondern durch die Spannkraft einer Luftmasse, die in einem durch Quecksilber abgesperrten wohl kalibrirten Glasrohre enthalten war, und bei der man sich zuvor durch sorgfältige Versuche überzeugt hatte, dass sie, wenigstens bis zu einem Druck von 27 Atmosphären, genau dem Mariotteschen Gesetze folge [1]).

Resultate der zuverlässigeren unter den bisherigen Bestimmungen:

---

[1]) Das weitere Detail findet man in der darüber veröffentlichten Abhandlung, s. Pogg. Ann. Bd. XVIII. S. 437.

Digitized by Google

Spannkraft des Wasserdampfes.

Für Temperaturen unterhalb und bis 100° C., d. h. bis zum Siedpunkt unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, genieſsen im Allgemeinen die Dalton'schen Beobachtungen das meiste Ansehen, obwohl mit geringem Recht, da sie weder an sich groſse Bürgschaft für ihre Genauigkeit leisten, noch in ihrer ursprünglichen Form bekannt gemacht sind [1]).

Nach ihnen hat jedoch Biot mittelst einer von ihm aufgestellten Interpolationsformel eine Tafel berechnen lassen, die wir hier wiedergeben, da sie noch in einem der neuesten und geachtetsten physikalischen Lehrbuche Frankreichs beibehalten ist.

Temp. Centigrade.	Spannung des Dampfes. Millimeter.	Druck des Dampfes. auf 1 Quad. Centim. Kilogrm.	Temp. Centigrade.	Spannung des Dampfes. Millimeter.	Druck des Dampfes. auf 1 Quad. Centim. Kilogrm.	Temp. Centigrade.	Spannung des Dampfes. Millimeter.	Druck des Dampfes. auf 1 Quad. Centim. Kilogrm.
— 20°	1,333	0,0018	31°	32,410	0,0440	66°	191,270	0,25986
— 15	1,879	0,0026	32	34,261	0,0465	67	200,180	0,27196
— 10	2,631	0,0036	33	36,188	0,0492	68	209,440	0,28454
— 5	3,660	0,0050	34	38,254	0,0520	69	219,060	0,29761
0	5,059	0,0069	35	40,404	0,0549	70	229,070	0,31121
1	5,393	0,0074	36	42,743	0,0581	71	239,450	0,32532
2	5,748	0,0078	37	45,038	0,0612	72	250,230	0,33996
3	6,123	0,0084	38	47,579	0,0646	73	261,430	0,35518
4	6,523	0,0089	39	50,147	0,0681	74	273,030	0,37094
5	6,947	0,9094	40	52,998	0,0720	75	285,070	0,39632
6	7,396	0,0101	41	55,772	0,0758	76	297,570	0,40428
7	7,871	0,0107	42	58,792	0,0799	77	310,490	0,42184
8	8,375	0,0114	43	61,958	0,08418	78	323,890	0,44004
9	8,909	0,0122	44	65,627	0,08916	79	337,760	0,45883
10	9,475	0,0129	45	68,751	0,09340	80	352,080	0,47834
11	10,074	0,0137	46	72,393	0,09835	81	367,000	0,49860
12	10,707	0,0146	47	76,205	0,1035	82	382,380	0,51950
13	11,378	0,0155	48	80,195	0,10900	83	398,280	0,54110
14	12,087	0,0165	49	84,370	0,11662	84	414,730	0,56345
15	12,837	0,0170	50	88,742	0,12056	85	431,710	0,58652
16	13,630	0,0186	51	93,301	0,12676	86	449,260	0,61036
17	14,468	0,0197	52	98,075	0,13325	87	467,380	0,63498
18	15,353	0,0209	53	103,060	0,13999	88	486,090	0,66040
19	16,288	0,0222	54	108,270	0,14710	89	505,380	0,68661
20	17,314	0,0235	55	113,710	0,15449	90	525,28	0,71364
21	18,317	0,0250	56	119,390	0,16220	91	545,80	0,74152
22	19,417	0,0265	57	125,310	0,17035	92	566,95	0,77026
23	20,577	0,0281	58	131,500	0,17866	93	588,74	0,79986
24	21,805	0,0297	59	137,940	0,18756	94	611,18	0,83035
25	23,090	0,0314	60	144,660	0,19653	95	634,27	0,86172
26	24,452	0,0334	61	151,700	0,20610	96	658,05	0,89402
27	25,881	0,0353	62	158,960	0,21586	97	682,59	0,92736
28	27,390	0,0374	63	166,560	0,22639	98	707,63	0,96138
29	29,045	0,0396	64	174,470	0,23758	99	735,46	0,99448
30	30,643	0,0418	65	182,710	0,24823	100	760,00	1,05253

[1]) Die in Gilb. Ann. Bd. XV. S. 1. veröffentlichten Angaben sind offenbar gröfstentheils interpolirte, und nicht von den wirklich beobachteten unterschieden.

Sie stimmt wenigstens in niederen Temperaturen auch mit einem Paar vereinzelten Beobachtungen, die wir Gay-Lussac verdanken. Derselbe fand die Spannkraft bei 0° C. = 4 m, 10 und bei — 19°, 59 C. = 1 m 353.

Eine neuere, vielleicht nicht schlechtere Bestimmung der Spannkräfte unter 100° C. haben wir von Ure. Seine Resultate, bei denen wir neben den englischen Zollen noch die pariser Linien angeben, sind folgende:

Temp.	Spannkraft. engl. Z.	par. Lin.	Temp.	Spannkraft. engl. Z.	par. Lin.	Temp.	Spannkraft. engl. Z.	par. Lin.
24° F.	0,170	1,90	100° F.	1,860	20,94	165° F.	10,800	121,60
32	0,200	2,25	105	2,100	23,64	170	12,050	135,67
40	0,250	2,82	110	2,456	27,65	175	13,550	152,92
50	0,360	4,05	115	2,820	31,64	180	15,160	170,68
55	0,416	4,68	120	3,300	37,16	185	16,900	190,28
60	0,516	5,81	125	3,830	43,12	190	19,000	213,92
65	0,630	7,09	130	4,366	49,16	195	21,100	237,57
70	0,726	8,17	135	5,070	57,08	200	23,600	265,71
75	0,860	9,68	140	5,770	64,96	205	25,900	291,61
80	1,010	11,37	145	6,600	74,31	210	28,880	325,16
85	1,170	13,17	150	7,530	84,78	212	30,000	337,77
90	1,360	15,31	155	8,500	95,70			
95	1,640	18,46	160	9,600	108,09			

Von den übrigen unterhalb des Siedpunkts gemachten Bestimmungen kann keine auf besondere Berücksichtigung Anspruch machen.

Was die Bestimmungen oberhalb des Siedpunkts betrifft, so hält Dulong unter 30 von ihm gewonnenen Resultaten folgende 11 für die zuverlässigsten:

Temperatur.	Spannkraft MeterQuecksilber.	Spannkraft Atmosphäre von 0m,76.	Temperatur.	Spannkraft. MeterQuecksilber.	Spannkraft. Atmosphäre von 0,m76.
123°,7 C.	1,62916	2,14	206°,8 C.	13,061	17,185
133,3	2,1816	2,8705	207,4	13,137	17,285
149,7	3,4759	4,5735	210,5	14,0634	18,504
163,4	4,9383	6,4977	218,4	16,3816	21,555
168,5	5,6054	7,3755	224,15	18,1894	23,934
188,5	8,840	11,632			

Zur Interpolation dieser Reihe bedient sich Dulong für Spannkräfte bis vier Atmosphären einschliefslich der Tredgold'schen Formel:

$$e = \left(\frac{75 + t}{85}\right)^6$$

(worin e die Spannkraft in Centimetern und t die Temperatur in Centesimalgraden von 0° ab), und, für die höheren Werthe, der von ihm selbst aufgestellten Formel:

$$e = (1 + 0,7153\ t)^5$$

(worin e die Spannkraft der Atmosphären von 0m 76 und t die Temperaturen in Centesimalgraden von 100° an). Damit hat er aus obigen Resultaten folgende Tafel berechnet:

Digitized by Google

Spannkraft des Dampfes. in Atmosphären von $0^m,76$ Quecksilber.	Spannkraft des Dampfes. in Quecksilbersäulen von 0° C. Meter.	Zugehörige Temperatur. Centigrade.	Druck auf 1 Quadratcentimeter. Kilogrmm.	Spannkraft des Dampfes. in Atmosphären von $0^m,76$ Quecksilber.	Spannkraft des Dampfes. in Quecksilbersäulen von 0° C. Meter.	Zugehörige Temperatur. Centigrade.	Druckauf 1 Quadratcentimeter. Kilogrmm.
1	0,76	100°	1,033	13	9,88	193,7	13,429
1½	1,14	112,2	1,549	14	10,64	197,19	14,462
2	1,52	121,4	2,066	15	11,40	200,48	15,495
2½	1,90	128,8	2,582	16	12,16	203,6	16,528
3	2,28	135,1	3,099	17	12,92	206,57	17,561
3½	2,66	140,6	3,615	18	13,68	209,4	18,594
4	3,04	145,4	4,132	19	14,44	212,1	19,627
4½	3,42	149,06	4,648	20	15,20	214,7	20,660
5	3,80	153,08	5,165	21	15,96	217,2	21,693
5½	4,18	156,8	5,681	22	16,72	219,6	22,726
6	4,56	160,2	6,198	23	17,48	221,9	23,759
6½	4,94	163,48	6,714	24	18,24	224,2	24,792
7	5,32	166,5	7,231				
7½	5,70	169,37	7,747	25	19,00	226,3	25,825
8	6,08	172,1	8,264	30	22,80	236,2	30,990
9	6,84	177,1	9,297	35	26,60	244,85	36,155
10	7,60	181,6	10,33	40	30,40	252,55	41,320
11	8,36	186,03	11,363	45	34,20	259,52	46,485
12	9,12	190,0	12,396	50	38,00	265,89	51,650

Wohl zu merken ist, dass hier unter den Temperaturen die unmittelbaren Angaben des Quecksilberthermometers verstanden sind. Es müssen also diese Angaben auf die des Luftthermometers, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases, zurückgeführt werden, wenn man die wahren Temperaturen haben will. Eine solche Reduction, die auch an der folgenden Tafel anzubringen wäre, ist indess nur dann von Nutzen, wenn es sich um das physikalische Gesetz handelt, welches die Spannungsmaxima mit den Temperaturen verknüpft.

Seit die Spannkräfte des Wasserdampfes Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen sind, haben die Physiker es sich sehr angelegen seyn lassen, die beobachteten Resultate durch Interpolationsformeln zu verknüpfen, die aber, genau genommen, sämmtlich kein volles Vertrauen verdienen, eben weil die zum Grunde liegenden Beobachtungen nicht einwurfsfrei sind. Die beste von diesen ist wohl die von Egen aufgestellte:

$$t = 100 + s \log e + r \log e^2 + q \log e^3 + p \log e^4$$

worin $s = 64{,}29512$ $r = 13{,}89479$

$q = 2{,}909769$ $p = 0{,}1742634$

Sie umfasst die Spannkräfte von — 29° 59 C. bis 223° 9 C. und beruht für die unter 0° auf Beobachtungen von Gay-Lussac, Dalton, Ure, Muncke, August, für die zwischen 0° und 100° auf denen von Dalton und Ure, und für die über 100° auf denen von Dulong. Die mittlere Abweichung ihrer Resultate von den beobachteten beträgt nur 0°, 11 C., die gröfste 0°, 29 C.[1]).

[1]) S. Egen's Abhandl. in Pogg. Ann. Bd. 27. S. 9., wo man die früher aufgestellten Formeln findet, die in Dove's Repertorium Bd. I. S. 48 noch um einige vermehrt sind.

Digitized by Google

Nach ihr hat Radicke[1]) für die Temperaturen t über 100° C. folgende Tafel berechnet, in welcher die Spannungen e in Atmosphären von 0°, 760 ausgedrückt sind, und welche auch den Druck auf das Quadratcentimeter in Kilogrammen giebt, wenn man die unter e befindliche Zahl mit 1,033 multiplicirt.

e	t	*diff.*	e	t	*diff.*
1,00	100,000		8,75	175,466	1,240
1,10	102,684	2,684	9,00	176,677	1,211
1,20	105,179	2,595	9,25	177,864	1,184
1,25	106,361	1,182	9,50	179,021	1,157
1,30	107,510	1,149	9,75	180,154	1,133
1,40	109,700	2,190	10,00	181,273	1,119
1,50	111,749	2,049	10,25	182,365	1,092
1,60	113,728	1,979	10,50	183,434	1,069
1,70	115,590	1,862	10,75	184,485	1,051
1,75	116,517	0,927	11,00	185,515	1,030
1,80	117,366	0,849	11,25	186,529	1,014
1,90	119,065	1,699	11,50	187,523	0,994
2,00	120,694	1,629	11,75	188,500	0,977
2,10	122,258	1,564	12,00	189,461	0,961
2,25	124,497	2,239	12,25	190,407	0,946
2,40	126,622	2,125	12,50	191,338	0,931
2,50	127,973	1,351	12,75	192,251	0,913
2,60	129,287	1,314	13,00	193,153	0,902
2,75	131,179	1,892	13,25	194,040	0,887
2,90	132,996	1,817	13,50	194,914	0,874
3,00	134,184	1,188	13,75	195,775	0,861
3,10	135,340	1,156	14,00	196,623	0,848
3,25	136,954	1,614	14,25	197,460	0,837
3,40	138,516	1,572	14,50	198,286	0,826
3,50	139,577	1,061	14,75	199,100	0,814
3,60	140,586	1,009	15,00	199,902	0,802
3,75	142,054	1,478	15,25	200,693	0,791
3,90	143,479	1,425	15,50	201,476	0,783
4,00	144,403	0,924	15,75	202,249	0,773
4,10	145,309	0,906	16,00	203,011	0,762
4,25	146,637	1,328	16,25	203,765	0,754
4,40	147,937	1,300	16,50	204,508	0,743
4,50	148,769	0,832	16,75	205,242	0,734
4,75	150,835	2,066	17,00	205,968	0,726
5,00	152,763	1,928	17,25	206,686	0,718
5,25	154,643	1,880	17,50	207,395	0,709
5,50	156,451	1,808			
5,75	158,195	1,744	17,75	208,095	0,700
6,00	159,880	1,685	18,00	208,790	0,695
6,25	161,509	1,629	18,25	209,476	0,686
6,50	163,087	1,578	18,50	210,153	0,677
6,75	164,617	1,530	18,75	210,825	0,672
7,00	166,104	1,487	19,00	211,489	0,664
			19,25	212,145	0,656
7,25	167,549	1,445	19,50	212,797	0,652
7,50	168,953	1,404	19,75	213,438	0,641
7,75	170,322	1,369	20,00	214,076	0,638
8,00	171,655	1,333	20,25	214,707	0,631
8,25	172,955	1,300	20,50	215,332	0,625
8,50	174,226	1,271	20,75	215,951	0,619

[1]) Dove's Repert. Bd. I. S. 47.

Digitized by Google

e	*t*	*diff.*	*e*	*t*	*diff.*
21,00	216,563	0,612	32,5	239,934	0,864
21,25	217,170	0,607	33,0	240,788	0,854
21,50	217,770	0,600	33,5	241,633	0,845
21,75	218,365	0,595	34,0	242,466	0,833
22,00	218,956	0,591	34,5	243,290	0,824
22,25	219,540	0,584	35,0	244,105	0,815
22,50	220,119	0,579	35,5	244,910	0,805
22,75	220,695	0,576	36,0	245,706	9,796
23,00	221,263	0,568	36,5	246,495	0,789
23,25	221,827	0,564	37,0	247,272	0,777
23,50	222,388	0,561	37,5	248,045	0,773
23,75	222,942	0,554	38,0	248,806	0,761
24,00	213,492	0,550	38,5	249,561	0,755
24,50	224,579	1,087	39,0	250,309	0,748
25,00	225,649	1,070	39,5	251,052	0,743
25,50	226,702	1,053	40,0	251,779	0,727
26,00	227,736	1,034	41,0	253,220	1,441
26,50	228,757	1,021	42,0	254,635	1,415
27,00	229,764	1,007	43,0	256,020	1,385
27,50	230,752	0,988	44,0	257,382	1,362
28,00	231,727	0,975	45,0	258,720	1,338
28,50	232,688	0,961	46,0	260,032	1,312
29,00	233,638	0,950	47,0	261,322	1,290
29,50	234,572	0,934	48,0	262,591	1,279
30,00	235,496	0,924	49,0	263,837	1,246
30,50	236,405	0,909	50,0	265,064	1,227
31,00	237,305	0,900			
31,50	238,192	0,887			
32,00	239,070	0,878			

Es wäre zu wünschen, dass eine ähnliche Tafel für die Spannkräfte unter 100° C. nach der Egen'schen Formel berechnet würde.

Gesetz der Spannkraft des Wasserdampfes. Die meisten der für die Beziehung zwischen der Spannkraft und der Temperatur des Wasserdampfes aufgestellten mathematischen Ausdrücke sind entweder reine Interpolationsformeln oder Formeln, die durch Probiren aufgefunden wurden und hinsichtlich ihrer Form keine nähere Begründung erhielten. Sie alle können daher nicht als Repräsentanten des wahren Gesetzes zwischen den Spannungs-Maximis und Temperaturen angesehen werden. Ein Versuch, dieses Gesetz aufzufinden, ist neuerlich vom Baron F. Wrede gemacht worden, und wenn sich derselbe auch noch nicht als ganz gelungen betrachten lässt, so scheint er doch den Weg anzugeben, den man zu verfolgen hat, um künftig zum Ziele zu gelangen. Es wird daher eine kurze Auseinandersetzung dieses Versuches hier nicht überflüssig seyn [1]).

Wrede geht von dem durch Watt und Clement aufgefundenen und neuerdings durch Pambour bestätigten Gesetze aus, dass der Wasserdampf bei jeder Temperatur, sobald er sich auf dem Maximo seiner Spannkraft befindet, eine gleiche Wärmemenge enthalte. Aus diesem Gesetze folgt, dass, wenn Dampf, der sich im Spannungs- oder Dichtigkeitsmaximo befindet, durch äufsere Kraft eine Volumensänderung erfährt, ohne dabei Wärme abzugeben, er immer auf dem Maxi-

[1]) Die weitere Entwicklung findet sich in Poggend. Annal. Bd. 53. S. 225.

mo der Dichtigkeit bleibt. Diesen Satz zum Grunde gelegt, sey nun respective v, p, t das Volumen, die Spannkraft und die Temperatur einer Dampfmasse im Maximo der Dichtigkeit. Giebt man dieser Masse eine kleine Wärmemenge $c \triangle t$, worin c die Wärmecapacität des Dampfes unter constantem Druck bezeichnet, so geht das Volum v in $v + dv$ und die Temperatur t in $t + \triangle t$ über. Nimmt man nun an, der so ausgedehnte Dampf werde durch äufsern Druck auf sein ursprüngliches Volum zurückgebracht, so steigt seine Spannkraft p auf $p + dp$ und seine Temperatur $t + \triangle t$ auf $t + \triangle t + dt$. Vergleicht man dann den nunmehrigen Zustand mit dem frühern, so findet man, wenn α dem Wärme-Ausdehnungscoëfficienten des Dampfs bezeichnet:

$$p : p + dp : [1 + \alpha (t + \triangle t + dt)] : [1 + \alpha t],$$

woraus

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha (\triangle t + dt)}{t + \alpha t.}$$

Die Wärmemenge, welche der Dampf jetzt mehr enthält, und welche vorhin mit $c \triangle t$ bezeichnet wurde, kann auch offenbar durch $c' (\triangle t + dt)$ ausgedrückt werden, wenn c' die Wärmecapacität des Dampfes bei constantem Volum bezeichnet. Man hat also

$$c \triangle t = c' (\triangle t + dt)$$

und, wenn man hieraus den Werth von $\triangle t$ in der ersten Gleichung substituirt, kommt:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha\, dt}{\left(1 - \frac{c'}{c}\right) 1 + (\alpha t)}$$

Hiemit würde das Problem gelöst seyn, wenn $\frac{c'}{c}$ oder das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen vollkommen sicher bekannt wäre; allein das scheint nicht der Fall zu seyn. Denn wenn man dies Verhältniss als eine constante Gröfse ansieht, wie es Gay-Lussac's Versuche mit Gasen ergeben haben, so führt die Integration der obigen Formel zu keinen mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultaten. Setzt man dagegen

$$\frac{c'}{c} = m - nt$$

und bestimmt die Gröfsen m und n nach den von Wrede in seinem Aufsatz näher angegebenen Methode aus den Dulong'schen Versuchen, so gelangt man zu der Formel:

$$Log\ .\ p = M\ .\ \frac{t}{\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)}$$

worin M, aus denselben Versuchen hergeleitet, gleich 5,61 und α, nach Rudberg, gleich 0,003646 ist, so dass sie also, mit Zahlencoëfficienten versehen, wird:

$$log\ p = \frac{5{,}61\ t}{374{,}27 + t}$$

Diese Formel, worin übrigens t von 100^0 an zählt, und welche mit einer frühern von Roche[1]), wie es scheint, auf ähnliche Weise ge-

[1]) $p = 10 \frac{mt}{11 + 0{,}03\, t}$, wo $m = 0{,}1644$. (S. Poggend. Ann. Bd. 18. S. 465.)

Digitized by Google

fundenen Formel übereinkommt, stimmt schon ziemlich wohl mit den Beobachtungen. Noch näher schliesst sie sich denselben an, wenn man nicht $\frac{n}{1-m} = \alpha$ setzt, wozu die früher angedeutete Entwickelung führt, sondern $\frac{n}{1-m} = \alpha - \delta$, wo δ eine sehr kleine Gröfse ist. Alsdann gelangt man zu der Formel:

$$\log p = \frac{5{,}1059\ (420{,}53\, t)}{(374{,}27 + t)^2}$$

die einen ziemlichen Grad von Uebereinstimmung mit den Dulong'schen Versuchen gewährt, wie aus nachfolgender Tafel erhellen mag:

Temperatur.		Beobachtete Spannkraft. (Atmosphären.)	Berechnete Spannkraft. (Atmosphären.)	Fehler.	Entsprechende Fehler in der Temperatur.
Beobachtet mit dem Quecksilberthermometer.	Reducirt auf Luftthermometer.				
23,7	23,65	2,14	2,1815	+ 0,0415	— 0,56
33,3	33,2	2,8705	2,9044	+ 0,0339	— 0,37
49,7	49,45	4,5735	4,5807	+ 0,0072	— 0,06
63,4	63	6,4977	6,5052	+ 0,0075	— 0,04
68,5	68,05	7,3755	7,3738	— 0,0017	+ 0,01
88,5	87,72	11,632	11,656	+ 0,024	— 0,10
106,8	105,65	17,185	17,075	— 0,110	+ 0,29
107,4	106,25	17,285	17,285	0,000	0
110,5	109,30	18,504	18,386	— 0,118	+ 0,31
118,4	117,0	21,555	21,405	— 0,150	+ 0,33
124,15	122,6	23,934	23,831	— 0,103	+ 0,22

Obwohl man nicht sagen kann, dass hiemit das Gesetz zwischen der Spannkraft und Temperatur schon aufgefunden sey, so verdient doch sicher dieser erste Versuch, auf rationellem Wege dazu zu gelangen, alle Beachtung.

Spannkraft des Dampfes wässriger Lösungen.

Was bisher von den Spannungsmaximis des Wasserdampfes gesagt worden ist, hat seine Gültigkeit, sobald dieser Dampf mit reinem Wasser in Berührung steht. Es gilt auch noch, wenn dies Wasser unlösliche, pulverförmige Körper schwebend enthält; allein es gilt im Allgemeinen nicht mehr, wenn in dem Wasser Substanzen gelöst enthalten sind. Solche lösliche Substanzen üben vermöge der chemischen Verwandtschaft zum Wasser, die eben ihre Löslichkeit bedingt, einen Einfluss auf den von der Lösung aufsteigenden Wasserdampf aus, der im Allgemeinen eine Herabsetzung der Spannkraft desselben zur Folge hat. Ueber Salzlösungen in eingeschlossenen Gefäfsen ist daher im Allgemeinen die Spannkraft des Wasserdampfes geringer als sie bei derselben Temperatur über reinem Wasser seyn würde. Wenn man z. B. bei dem zur Messung der Spannkraft des Wassers S. 434 angegebenen Verfahren No. 1. eine geringe Menge von Chlornatrium, Chlorcalcium oder irgend einem andern leicht löslichen Salze in das über der barometrischen Säule befindliche Wasser bringt, so steigt diese Säule sogleich, zum Beweise, dass die Spannkraft

Digitized by Google

des Wassers verringert worden ist. Diese Verringerung ist verschieden nach der Natur und nach der Menge der im Wasser gelösten Substanz; wahrscheinlich ist sie auch verschieden nach der Temperatur und zwar geringer in höherer als in niedriger Temperatur; doch lässt sich darüber noch nichts Gewisses sagen, da es hier noch gar sehr an umfassenden Untersuchungen fehlt.

Eine Folge dieser Einwirkung der im Wasser löslichen Substanzen auf den aus ihren Lösungen sich erhebenden Wasserdampf ist die, dass alle Salzlösungen bei einer höhern Temperatur sieden, als es Wasser unter gleichem Druck der Atmosphäre thun würde.

So unter anderm hat Legrand Folgendes beobachtet:

Beim Siedpunkt gesättigte Lösung von:	Siedpunkt.	Salzgehalt in 100 Wasser.
Chlorsaures Kali	104°,2 C.	61,5
Chlorbarium	104,4	60,1
Kohlensaures Natron	104,6	48,5
Phosphorsaures Natron	106,5	113,2
Chlorkalium	108,3	59,4
Chlornatrium	108,4	41,2
Salmiak	114,2	88,9
Neutrales weinsaures Kali	114,7	296,2
Salpetersaures Kali	115,9	335,1
Chlorstrontium	117,9	117,5
Salpetersaures Natron	121,0	224,8
Essigsaures Natron	124,4	209,0
Kohlensaures Kali	135,0	205,0
Salpetersaurer Kalk	151,0	362,2
Essigsaures Kali	169,0	798,2
Chlorcalcium	179,5	325,0
Salpetersaures Ammoniak	180,0	unendlich.

Da der Siedpunkt einer Flüssigkeit diejenige Temperatur ist, bei welcher der im Innern der Flüssigkeit entwickelte Wasserdampf eine solche Spannkraft erlangt hat, dass er dieselbe durchbricht, so hat auch ohne Zweifel in einem eingeschlossenen Gefäfs der Dampf einer Salzlösung alsdann, wenn seine Spannkraft dem Druck der Atmosphäre gleich ist, dieselbe Temperatur, bei welcher diese Lösung im Freien sieden würde.

Dies gilt indess nicht von dem Dampfe einer siedenden Flüssigkeit. Zwar haben noch in neuerer Zeit sehr angesehene Physiker (z. B. Gay-Lussac) behauptet, dass der aus einer reinen oder gemischten Flüssigkeit beim Sieden sich erhebende Wasserdampf immer die Temperatur der obersten Siedhitze dieser Flüssigkeit besitze, allein die Versuche von Rudberg haben diese, offenbar auf keiner Erfahrung beruhenden Behauptung sehr bestimmt widerlegt[1]). Indem nämlich Rudberg wässrige Salzlösungen von verschiedener Natur und Concentration in einem, mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glaskolben zum Sieden brachte und die Temperatur des Dampfes mit einem in den Kolben eingelassenen Thermometer mafs, fand er diese, nach Anbringung der erforderlichen

[1]) S. Poggend. Ann. Bd. 34. S. 237, auch Bd 35. S. 202 und 627.

Digitized by Google

Correctionen, so äufserst wenig von dem aus reinem Wasser sich erhebenden Dampf verschieden, dass die Unterschiede nur Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können, während natürlich die Temperatur der siedenden Salzlösung selbst bedeutend höher war als der Siedpunkt von reinem Wasser.

So fand er bei verschiedenen Barometerständen:

	Temperatur des Dampfes.		Unterschied.
	Beobachtet	a. d. Barometerst. hergeleitet.	
Destillirtes Wasser	99°,72 C.	99°,67 C.	+ 0°,05
Concentrirte Lösung von Chlorcalcium	100,08	100,03	+ 0,05
Aeufserst concentr. Lösung v. Chlorcalcium	99,84	99,79	+ 0,05
Destillirtes Wasser	99,83	99,78	+ 0,05
Concentrirte Lösung von Chlorcalcium	99,28	99,24	+ 0,04
Weiter concentr. » » »	99,17	99,16	+ 0,01

Im Innern der Lösung hat der Dampf offenbar gleiche Temperatur mit ihr und in der obersten Schicht derselben ist er auch keinem gröfsern Druck als dem der Atmosphäre ausgesetzt. Siedet also die Lösung unter 760 Millimeter Druck bei 120° C., so hat auch der Dampf in der obersten Schicht dieser Lösung eine Spannkraft von 760 Millimeter und eine Temperatur von 120° C. Sobald er zur Flüssigkeit hinausgetreten ist, besitzt er nur noch die Temperatur 100° C., während seine Spannkraft ungeändert geblieben ist. Die Erniedrigung um 20° C. kann nur in Folge einer Ausdehnung geschehen seyn, und da dabei die Spannkraft keine Veränderung erlitt, so muss offenbar die Dichtigkeit des Dampfes innerhalb der Lösung gröfser seyn, als sie bei demselben Druck in oder über reinem Wasser ist. — Obwohl die Richtigkeit der von Rudberg beobachteten Thatsache nicht in Zweifel gezogen werden kann, so herrschen doch über die damit zusammenhängenden Thatsachen noch einige Dunkelheiten, die eine weitere Untersuchung des Gegenstandes sehr wünschenswerth machen.

Höchste Spannkräfte des Dampfes anderer Flüssigkeiten.

Aufser dem Wasser sind nur noch wenig andere Flüssigkeiten auf die Spannkraft ihrer Dämpfe untersucht worden und auch diese bei weitem nicht mit hinreichender Genauigkeit. Selbst die chemische Reinheit der angewandten Substanzen ist meistens entweder nicht beachtet oder nicht gehörig verbürgt. Neue und scharfe Untersuchungen sind hier demnach ein dringendes Bedürfniss für die Wissenschaft.

Dalton's Arbeiten in diesem Gebiete haben zu ihrer Zeit das meiste Aufsehen gemacht. Er untersuchte die Dämpfe von Schwefeläther, Alkohol, Ammoniakflüssigkeit, Chlorcalciumlösung, Schwefelsäure und Quecksilber, und kam dabei zu dem Resultat, welches er als allgemeines Gesetz hinstellte, dass die Spannungsmaxima aller Dämpfe bei gleichen Abständen von Temperaturen, bei denen sie gleich sind, auch gleich bleiben[1]).

[1]) Gilb. Ann. Bd. 15. S. 13.

So ist die Spannkraft aller Dämpfe beim Siedpunkt ihrer Flüssigkeiten gleich, nämlich gleich dem Druck der Atmosphäre. Unter diesem Druck, der zu 0^m, 76 angenommen seyn mag, siedet z. B. Wasser bei 100° C., Alkohol bei 78°, 7, Aether bei 35°, 5, Terpenthinöl bei 156°, 8. Bei 100° — 18° ist die Spannkraft des Wasserdampfes nahe 0^m, 38 oder $\frac{1}{2} \times 0^m$, 76. Dieselbe Spannkraft würden nun, dem Dalton'schen Gesetze gemäfs, die Dämpfe der übrigen Flüssigkeiten ebenfalls bei 18° unterhalb deren Siedpunktes besitzen, also der Alkoholdampf bei 78°, 7 — 18°, der Aetherdampf bei 35°, 5 — 18°, der Terpenthinöldampf bei 156°,8 — 18°. Gleichergestalt würde sich bei 22° C. über dem Siedpunkte der respectiven Flüssigkeiten die Spannkraft aller dieser Dämpfe verdoppeln, wenn bei 100° + 22° die Spannkraft des Wassers nahezu das Doppelte von 0^m, 76 ist. Bezeichnet demnach ε den Siedpunkt verschiedener Flüssigkeiten unter dem Druck der Atmosphäre oder allgemein eine Temperatur, bei der ihre Dämpfe gleiche Spannkräfte besitzen, so werden, nach Dalton, diese Spannkräfte auch für alle Temperaturen $\varepsilon \pm x$ gleich seyn.

Leider hat sich dies einfache Gesetz bei späteren Versuchen von I. T. Mayer[1]), Ure[2]) und Despretz[3]) nicht bestätigt, doch glaubt der Letztere, es könne in Ermangelung genauer Angaben als eine brauchbare Annäherung angesehen werden, da wenigstens beim Alkohol und Aether die Abweichung nicht grofs sey, stärker dagegen beim Terpenthinöle.

Ure hat bei Prüfung des Dalton'schen Gesetzes ausführliche Untersuchungen über den Alkohol-, Aether-, Steinöl- und Terpenthinöldampf veröffentlicht, die zwar nicht den heutigen Anforderungen genügen, schon deshalb, weil bei ihnen nicht die Reinheit der Substanzen gehörig beachtet ist, doch aber hier angeführt seyn mögen, da es bis jetzt an besseren gebricht.

Spannkraft des Dampfes eines Alkohols von 0,813 spec. Gewicht.

Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.
32° F.	0,40	130° F.	10,60	214° F.	69,30
40	0,56	135	12,15	216	72,20
45	0,70	140	13,90	220	78,50
50	0,86	145	15,95	225	87,50
55	1,00	150	18,00	230	94,10
60	1,23	155	20,30	232	97,10
65	1,49	160	22,60	236	103,60
70	1,76	165	25,40	238	106,90
75	2,10	170	28,30	240	111,24
80	2,45	173	30,00	244	118,20
85	2,93	178,3	33,50	247	122,10
90	3,40	180	34,73	248	126,10
95	3,90	182,3	36,40	249,7	131,40
100	4,50	185,3	39,30	250	132,30
105	5,20	190	43,20	252	138,60
110	6,00	193,3	46,60	254,3	143,70
115	7,10	196,3	50,10	258,6	151,60
120	8,10	200	53,00	260	155,20
125	9,25	206	60,10	262	161,40
		210	65,00	264	166,10

[1]) Comment. Soc. Gott. 1809. [2]) Philosoph. Transact. f. 1818. [3]) Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI. p. 105. Despretz's Versuche sind nur durch diese sehr kurze Notiz bekannt gemacht.

Spannkraft des Dampfes eines Aethers, der bei 104° F., und eines, der bei 105° F. siedete.

Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.
34° F.	6,20	115° F.	35,90	165° F.	86,4
44	8,10	120	39,47	170	92,8
54	10,30	125	43,24	175	99,1
64	13,00	130	47,14	180	108,3
74	16,10	135	51,90	185	116,1
82	20,00	140	56,9	190	124,8
94	24,70	145	62,1	195	133,7
104	30,00	150	67,6	200	142,8
Zweite	Reihe.	155	73,6	205	151,3
105	30,00	160	80,3	210	166,0
110	32,54				

Spannkraft des Steinöldampfes.

Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.
316° F.	30,0	340° F.	41,6	365° F.	56,9
320	31,7	345	44,1	370	60,7
325	34,0	350	44,86	372	61,9
330	36,4	355	50,2	375	64,0
335	38,9	360	53,3		

Spannkraft des Terpenthinöldampfes.

Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.	Temperat.	Spannkraft. engl. Zoll.
304° F.	30,0	326° F.	40,2	350° F	53,80
307,6	32,6	330	42,1	354	56,60
310	33,5	336	45,0	357	58,70
315	35,2	340	47,3	360	60,8
320	37,06	343	49,40	362	62,4
322	37,8	347	51,70		

Ueber die Spannkraft des Schwefelkohlendampfes haben wir verschiedene Untersuchungen, die ausführlichste von Marx [1]). Sie wurde nach der Methode No. 2. S. 435 angestellt, entspricht zwar lange nicht allen Anforderungen (da namentlich versäumt wurde, die die Spannkraft messende Quecksilbersäule wegen ihrer Temperatur zu berichtigen), hat aber doch wohl gleichen Grad von Genauigkeit, wie die bisherigen Bestimmungen über den Alkohol- und Aetherdampf. Aus ihren Resultaten mögen nachstehende hervorgehoben seyn:

[1]) Schweigg. Journ. Bd. 62. S. 460.

Digitized by G

Temperat.	Berechnete Spannkraft. Par. Lin.	Unterschied der Rechnung u. Beobachtg. Par. Lin.	Temperat.	Berechnete Spannkraft. Par. Lin.	Unterschied der Rechnung u. Beobachtg. Par. Lin.
— 7° R.	38,508	+ 6,508	24° R.	187,700	+ 0,080
— 4	45,776	+ 5,416	28	223,791	— 0,584
0	58,407	— 0,093	32	265,413	+ 1,038
+ 4	70,947	— 0,053	36	313,058	+ 0,933
8	87,370	— 0,130	40	367,556	— 0,069
12	106,805	+ 0,055	44	429,096	— 2,104
16	129,716	+ 0,346	47,5	490,176	— 3,824
20	156,435	+ 0,185			

Die Rechnung gründet sich auf die von Mayer gegebene Formel

$$Log\ e = b + log\,(213 + t) - \frac{c}{213 + t}$$

worin e die Spannkraft und t die Temperatur in Réaumur'schen Graden, und die Constanten für diese Versuche die Werthe haben: $b = 4{,}06538887$ und $c = 987{,}5164$.

Marx glaubt, diese Formel stimme auch ziemlich mit einigen von Cagniard de Latour bei sehr hohen Temperaturen gemachten Beobachtungen[1]); er giebt darüber folgende Tafel:

Temperatur.	Spannkraft. Beobachtet.	Spannkraft. Berechnet.
	Atmosphären von 0m,76.	
220° R.	77,8	78,32
230	89,2	90,17
240	98,9	105,68
250	114,3	117,64
260	129,6	133,34
265	133,5	141,68

Es ist indess zu bemerken, dass bei allen diesen Versuchen der Dampf nicht auf dem Maximo seiner Spannkraft war, also nicht mehr mit überschüssiger Flüssigkeit in Berührung stand, diese vielmehr ganz in Dampf verwandelt war, dessen Volum dabei nahezu constant erhalten wurde.

Endlich hat Avogadro über die Spannkraft des Quecksilberdampfes folgende Beobachtungen gemacht[2]):

Temperatur 230° ; 240° ; 250° ; 260° ; 270° ; 280° ; 290° C.
Spannkraft 85,01; 80,02; 105,88; 133,62; 165,22; 207,59; 252,51 Millimet.

aus denen er mittelst einer Interpolationsformel die nachstehende Tafel ableitet:

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXII. p. 413. [2]) Poggend. Ann. Bd. 27. S. 60.

Digitized by Google

Temperat.	Spannkraft in Atmosphären von 0m,76. Quecksilber.	Spannkraft in Millimetern. Quecksilber.	Temperat.	Spannkraft in Atmosphären von 0m,76. Quecksilber.	Spannkraft in Millimetern. Quecksilber.
100° C.	0,00004	0,03	240° C.	0,10349	78,65
110	0,00009	0,07	250	0,13655	103,78
120	0,00022	0,16	260	0,17582	133,62
130	0,00047	0,35	270	0,22145	168,30
140	0,00096	0,73	280	0,27355	207,90
150	0,00188	1,43	290	0,33225	252,51
160	0,00343	2,61	300	0,39780	302,33
170	0,00603	4,58	310	0,47073	357,75
180	0,01015	7,71	320	0,55181	419,38
190	0,01638	12,45	330	0,64261	488,38
200	0,02539	19,30	340	0,74523	566,37
210	0,03790	28,80	350	0,86286	655,77
220	0,05466	41,54	360	1,00000	760,00
230	0,07633	58,01			

Das von Avogadro angewandte Verfahren bestand kurz darin, dass er eine aufrechte Uförmige Röhre, deren einer kürzerer Schenkel zu einer Kugel ausgeblasen war und deren längerer offen gelassen ward, mit Quecksilber füllte, in die Kugel eine gewisse Menge trockner Luft brachte, das Ganze erwärmte und nun beobachtete, eine wie lange Quecksilbersäule durch die vereinten Spannkräfte des Quecksilberdampfes und der Luft getragen wurde. Um daraus die Spannkraft des Quecksilbers zu finden, musste er von dem beobachteten Resultat die der Luft abziehen. Dies geschah mit Hülfe des früher angenommenen und jetzt als unrichtig erwiesenen Ausdehnungscoëfficienten der Luft 0,0375. Es sind daher schon aus diesem Grunde die obigen Zahlen nicht für genau zu halten.

Zu diesen Bestimmungen über die Dämpfe im engern Sinne kommen noch einige vereinzelte Angaben über die Gase, die man in neuerer Zeit bei niedrigen Temperaturen durch Druck in den flüssigen Zustand versetzt hat. Der Druck, der dabei auf den noch gasförmigen Rest der Substanz ausgeübt wird, ist offenbar gleich der Spannkraft, welche der Dampf oder das Gas dieser Substanz bei der stattfindenden Temperatur besitzt.

Nachstehende Resultate verdanken wir Bunsen (Bn[1]), Bussy (B[2]), Davy und Faraday (F[3]), Mitchell (M[4]), Niemann (N[5]) und Thilorier (Th[6]):

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 46. S. 97. [2]) Ebendort Bd. 1. S. 238. [3]) Philosoph. Transact. J. 1823. p. 160 u. 189. [4]) Silliman. J. V. 35. p. 346. [5]) Brand. Archiv. Bd. 36. S. 175. [6]) Poggend. Ann. Bd. 36. S. 143.

Digitized by Google

Gase.	Temperat. C°.	Spannkraft. Atmosphären.	Gase.	Temperat. C°.	Spannkraft. Atmosphären.
Ammoniak (Bn) . .	— 33°,7	1	Kohlensaures (Th)	— 50	1
	— 5,0	4		— 20	26
	— 0,0	4,8		0	36
	+ 10,0	6,5		+ 30	73
	+ 15,0	7,6	» » (M)	+ 6,4	45
	+ 20,0	8,8		+ 10,6	60
» (F) . .	0,0	5		+ 30,0	72
	+ 10,0	6,5	» » (N)	0,0	40
Chlor (F)	+ 15,0	4		+ 12,5	60
» (N)	0,0	6,5	Schwefligsaures (B)	— 10,0	1
	+ 12,5	8,5	» » (F)	+ 7,2	2
Chlorwasserstoff (F)	— 16,0	20	» » (Bn)	— 10,0	1,03
	— 4,0	25		— 5,0	1,5
	+ 10,0	40		0,0	1,94
» » (N)	0,0	33		+ 10,0	3,15
	+ 12,5	40		+ 15,0	3,85
Cyan (F)	+ 7,2	3,6		+ 20,0	4,6
» (Bn)	— 20,0	1,05		+ 25,0	5,5
	— 15,0	1,45	Schwefelwasser-		
	— 10,0	1,85	stoff (F)	— 16,0	14
	— 5,0	2,3		+ 10,0	17
	— 0,0	2,7	» (N)	0,0	54
	+ 5,0	3,2		+ 12,5	58
	+ 10,0	3,8	Stickstoffoxydul (F)	0,0	44
	+ 15,0	4,4		7,2	51
	+ 20,0	5			

Einen wesentlichen Einfluss auf diese Resultate hat die Trockenheit der Gase, die wohl nicht bei allen ganz sicher verbürgt ist. Je feuchter die Gase sind, desto leichter treten sie im Allgemeinen in den flüssigen Zustand. Dies erhellt unter anderen aus einer Reihe Versuche von Niemann, welcher fand, dass wenn er zur Entwickelung von Kohlensäure Schwefelsäure von succesive 1,84; 1,70; 1,50; 1,30; 1,10 spec. Gewicht anwandte, dieses Gas bei + 10° R. eine Spannkraft hatte von respective: 58; 50; 49; 46; 44 Atmosphären[1]). Das mit der concentrirtesten Säure entwickelte, also trockenste Gas besafs demnach bei gleicher Temperatur das höchste Maximum der Spannkraft.

Bei einigen der Gase zeigt sich, wie Dove bemerkt hat[2]), eine Annäherung zu dem vorhin erwähnten Dalton'schen (oder eigentlich Volta'schen[3]) Gesetze. Vergleicht man nämlich die Angaben von Davy und Faraday mit den Resultaten Dulong's über den Wasserdampf, so ergiebt sich:

---

[1]) Ann. d. Pharm. Bd. 1. S. 32. [2]) Poggend. Ann. Bd. 23. S. 291.

[3]) Volta hat es schon im Jahre 1793 an Vasalli mitgetheilt, die Arbeit aber, auf die er sich dabei stützt, nie veröffentlicht (Schweigg. Journ. Bd. 52. S. 98).

Spannkraft.		Temperatur.		
50 Atm.;	Stickstoffoxydul	+ 7°,2 ;	Wasser	+ 265°,9
44 »	»	0		+ 258,2
diff. 6		+ 7°,2		7,7
36 Atm.;	Kohlensäure .	0°	Wasser	+ 246,4
20		— 11,1		+ 234,7
diff. 16		11°,1		11°,7
25 Atm.;	Chlorwasserst.	— 3°,9		+ 226,3
20		— 16,1		214,7
diff. 5		12°,2		11,6
6,5 Atm.;	Ammoniak	+ 10°		+ 163,48
5		0		+ 153,08
diff. 1,5		10°		10°,4

Beim Schwefelwasserstoffgase stimmen die Angaben derselben Physiker nicht mit jenem Gesetze, eben so wenig wie die Bunsen'schen beim Cyan und schwefligsaurem Gase.

Endlich gehören hierher auch noch die Angaben über die Siedpunkte verschiedener Flüssigkeiten, da sie die Temperaturen vorstellen, bei welchen der Dampf dieser Flüssigkeiten eine dem atmosphärischen Druck gleiche Spannkraft besitzt. Man hat eine sehr beträchtliche Anzahl solcher Angaben (s. Siedpunkt); aber bei den meisten derselben möchte wohl weder die Temperatur noch der Barometerstand mit der letzten Genauigkeit bestimmt worden seyn.

Spannkraft der mit Gasen vermischten Dämpfe.

Die von Saussure, Volta und besonders Dalton festgestellte Thatsache, dass die Dämpfe zu ihrem Entstehen und Bestehen nicht der Gegenwart von Luft bedürfen, hat zu dem andern, eben so wichtigen Satz geführt, dass, bei gleicher Temperatur, gleichviel Dampf oder Dampf von gleicher Spannkraft aus einer Flüssigkeit gebildet wird, es mag sich diese in einem luftleeren oder einem luftvollen Raum befinden, sobald nur nicht die Luft oder, allgemein, das Gas eine chemische Einwirkung auf den Dampf ausübt, wie z. B. das Chlorwasserstoffgas auf den Wasserdampf.

Diesem Satze gemäfs verhalten sich die Dämpfe, selbst auf dem Maximo ihrer Spannkraft, bei Vermischung mit Gasen genau wie letztere bei Vermischung unter einander, falls keine chemische Einwirkung zwischen ihnen besteht. Mischt man nämlich mehre solcher Gase miteinander, von denen jedes das Volum V füllt und gleiche Temperatur besitzt, die aber respective unter den Drucken p', p'', p''', . . . stehen, so zeigt das Gemisch, nachdem es wieder auf das Volum V zusammengedrückt worden, bei derselben Temperatur (wenigstens innerhalb des Bereichs der Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes) eine Spann-

kraft $= p' + p'' + p''' + \ldots$ d. h. gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Gase. Mittelst des letztern Satzes kann man den erstern erweisen, und hat es auch bisher so weit gethan, dass wenigstens eine grofse Abweichung desselben von der Wahrheit nicht zu befürchten steht.

Am leichtesten geschieht der Beweis mit Hülfe eines von Gay-Lussac erfundenen Instruments, welches in seiner verbesserten Gestalt und versehen mit einem von Magnus angegebenen Zusatze folgende Einrichtung besitzt (s. Fig. 5 und 6, Taf. I. Bd. I.)[1]). Ein dickes Glasrohr *A* ist in gleiche Raumtheile getheilt und unten seitwärts an die Röhre *B* geschmolzen, die nur 4 bis 5 Millimeter Durchmesser, dafür aber 45 Centimeter Länge hat, und oben offen ist, um einen Trichter *T* aufzunehmen. Das Rohr *A* ist eingekittet in eine eiserne Dille, die mit einem stählernen Hahn *b* (Fig. 5) oder *e* (Fig. 6) versehen ist und zur Befestigung auf dem Holzgestell *M* äufserlich ein Schraubengewinde hat. Die Durchbohrung des Hahns muss einen Durchmesser von etwa 6 Millimetern haben und sich nach unten in eine konische Erweiterung *f* verlaufen, in die ein kleines eisernes Gefäfs *g* passt, so genau, dass, wenn es eingesteckt ist, nicht abfällt. Unter dem Gestell steht ein Glasbecher *V*.

Beim Gebrauch schraubt man das Rohr *A* ab, kehrt es um, und schüttet durch den geöffneten Hahn eine gewisse Menge Quecksilber hinein. Dann verschliefst man den Hahn und befestigt das Rohr aufrecht in seinem Gestell. Indem man nun Quecksilber entweder durch den Hahn in den Becher *V* abfliefsen lässt oder mittelst des Trichters durch die Röhre *B* hinzuschüttet, bringt man es leicht dahin, dass es in beiden Röhren gleiche Höhe einnimmt. Nachdem man dies erreicht, füllt man das Gefäfschen *g* mit der Flüssigkeit, deren Dampf man hinsichtlich seiner Spannkraft untersuchen will, und steckt dasselbe in die kegelförmige Erweiterung *f*. Oeffnet man nun den Hahn und neigt dabei das ganze Instrument ein wenig, so steigt die Flüssigkeit durch das Quecksilber in die Höhe und der von ihr sich entwickelnde Dampf erfüllt, zwar nicht augenblicklich, aber doch in kurzer Zeit, den ganzen von der Luft eingenommenen Raum des Rohres *A*.

Die so mit Dampf, im Maximo seiner Spannkraft, gemischte Luft wird einen gröfsern Raum einnehmen als die trockne. Gieſst man indess Quecksilber durch die Röhre *B* nach, so kann man sie leicht auf ihr früheres Volum zurückführen. Ist dieses geschehen, so findet man, dass das Quecksilber in *B* höher steht als in *A*, und zwar um eine Gröfse, die genau gleich ist der, um welche der Dampf der angewandten Flüssigkeit, in das Vacuum eines Barometers gebracht, bei derselben Temperatur das Quecksilber herabgedrückt haben würde. Hierdurch ist denn bewiesen, dass der Dampf einer Flüssigkeit, bei gleicher Temperatur, im luftleeren wie im luftvollen Raume gleiches Spannungs-Maximum

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 27. S. 685.

besitzt. Man kann diesen Versuch mit jeder leicht verdampfenden Flüssigkeit anstellen; am augenfälligsten wird er mit Aether.

Nachdem die obige Thatsache direct, d. h. bei ungeändertem Volum der Luft, dargethan ist, kann man sie auch leicht durch die Ausdehnung erweisen, welche die Luft bei Aufnahme des Dampfes unter ungeändertem Druck erfährt. Zu dem Ende lässt man durch den Hahn so viel Quecksilber ab, bis es in beiden Röhren wiederum im Niveau steht. Die Luft, die sich nun wieder unter dem blofsen Druck der Atmosphäre befindet, wird jetzt ein Volum v' einnehmen, während sie vorhin im Zustande der Trockenheit ein kleineres Volum v einnahm. Eine blofse Ausdehnung im Verhältniss $v : v'$ würde die ursprüngliche Spannkraft p der Luft, gemäfs dem Mariotte'schen Gesetze, auf die: $\frac{v}{v'} p$ herabgebracht haben. Addirt man nun zu der so geschwächten Spannkraft der trocknen Luft, die vorhin direct gemessene Spannkraft f des Dampfes, so muss man wieder die ursprüngliche Spannkraft der Luft, d. h. den durch den Barometerstand angezeigten Druck der Atmosphäre erhalten. Und wirklich findet man auch bei Anstellung eines solchen Versuchs

$$\frac{v}{v'} p + f = p.$$

Hieraus erhellt, dass man aus der Ausdehnung, welche ein trocknes Gas bei Sättigung mit Dampf unter ungeändertem Druck p und bei constanter Temperatur erleidet, leicht die Spannkraft des Dampfes f berechnen kann; sie ist

$$f = \frac{(v' - v)\, p}{v'}$$

Und eben so ergiebt sich leicht die Ausdehnung des Gases unter diesen Umständen, wenn man die Spannkraft f kennt, sie ist

$$\frac{v'}{v} = \frac{p}{p - f}.$$

Verwickelter, jedoch eben so leicht zu übersehen, ist der Fall, wenn sich bei der Anfeuchtung und der dadurch erfolgenden Ausdehnung des Gases zugleich der Druck ändert, was z. B. bei dem obigen Versuch geschieht, wenn, nach Einbringung der Flüssigkeit in die trockne und unter den atmosphärischen Druck versetzte Luft, kein Quecksilber abgelassen wird. Das ursprüngliche Volum v des Gases vergröfsert sich auf v'' und zugleich wächst der Druck, der anfänglich p war, um die Gröfse h, um welche das Quecksilber in der Röhre B steigt. Allein auch hier sinkt die ursprüngliche Spannkraft des Gases durch die Ausdehnung desselben auf $\frac{v}{v''} p$ herab, und diese, addirt zu der Spannkraft f, ist gleich dem höhern Druck $p + h$, also

$$\frac{v}{v''} p + f = p + h.$$

Aehnlich wäre der Fall, wo man in das Vacuum eines Barometers erstlich trocknes Gas und dann eine geringe Menge einer verdampfenden Flüssigkeit brächte. Das trockne Gas möge das Volum v, das feuchte das v' einnehmen, die Höhe des Quecksilbers über das äufsere Niveau im ersten Falle h, im letzten h' und der volle Stand des Barometers p seyn. Dann wird das trockne Gas unter dem Drucke $p - h$, das feuchte unter dem $p - h'$ stehen, und analog den vorhergehenden Fällen wird man haben

$$\frac{v}{v'}(p - h) + f = p - h'$$

woraus sich leicht entweder v' oder f berechnen lässt.

Das bisher Gesagte gilt von Mischungen, welche Dampf im Maximo seiner Spannkraft enthalten. Befindet sich der Dampf nicht auf diesem Maximo, so ist vollends kein Unterschied zwischen seiner Vermischung mit Gasen und der Vermischung der Gase unter einander. Ein solches Gemisch von Gas und nicht gesättigtem Dampf kann man leicht auf den Fall einer Sättigung mit Dampf zurückführen, wenn man es erkältet. Geschieht dies langsam und beobachtet man dabei genau die Temperatur, bei welcher Dampf anfängt sich niederzuschlagen, so hat man damit den Punkt der Sättigung. Kennt man nun entweder die Spannkraft f des Dampfes im Vacuo für dieselbe Temperatur oder das Volum des Gases im jetzigen und im trocknen Zustande, so wie für beide Fälle die Drucke, denen es ausgesetzt ist, so ist es leicht, die obigen Rechnungen auch auf diesen Fall anzuwenden (s. Hygrometrie).

Gemische von Dämpfen, unterhalb ihres Spannungsmaximums, verhalten sich, falls sie keine chemische Einwirkung auf einander ausüben, wie Gemische von Gasen. Dasselbe gilt auch bei einigen, wenn sie sich auf ihrem Spannungsmaximo befinden, d. h. noch mit ihren respectiven Flüssigkeiten in Berührung sind, z. B. nach Gay-Lussac von Gemischen aus Alkohol oder Aether und Wasser. In der Regel aber üben zwei Flüssigkeiten eine solche Einwirkung auf einander aus, dass die Spannkraft des Dampfes der Mischung nicht mehr gleich ist der Summe der Spannkräfte von den Dämpfen der einzelnen Flüssigkeiten.

Dichtigkeit der Dämpfe.

Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe, d. h. das Gewicht derselben bei einem bestimmten Volum herrscht noch grofse Unsicherheit, einmal weil wir so aufserordentlich wenig ganz zuverlässige Angaben über die Spannkraft der Dämpfe besitzen, und dann, weil es sich gezeigt, dass uns das Gesetz, nach welchem die Dichtigkeit mit der Spannkraft und der Temperatur sich ändert, keineswegs schon genügend bekannt ist. Im Allgemeinen gilt noch der Satz, dass in letzterer Beziehung die Dämpfe sich ganz den eigentlichen Gasen gleich verhalten, dass nämlich die Dichtigkeit derselben im geraden Verhältniss zur Spannkraft, und im umgekehrten zum Factor $(1 + \alpha t)$ stehe, worin α der Wärme-Ausdehnungs-

coëfficient und t die Temperatur ist. Diesem Satze zufolge stehen nicht nur bei gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur die Dichtigkeiten der Dämpfe zu einander und zu den Dichtigkeiten der Gase in constanten Verhältnissen, sondern es ist auch sehr leicht, für jeden Dampf aus der Dichtigkeit, die derselbe bei einer Spannkraft und einer Temperatur besitzt, die bei einer andern Spannkraft und einer andern Temperatur herzuleiten.

Bezeichnet nämlich δ die Dichtigkeit eines Dampfes unter dem Druck oder bei der Spannkraft p und der Temperatur t, so wie δ' die Dichtigkeit desselben für die Spannkraft p' und die Temperatur t', und ist α der Wärme-Ausdehnungscoëfficient des Dampfes, so ist jenem Satze gemäfs

$$\delta' = \delta \cdot \frac{p'}{p} \frac{(1+\alpha t)}{(1+\alpha t')}$$

und wenn $\triangle$ und $\triangle'$ die Dichtigkeiten eines permanenten Gases unter gleichen Umständen bezeichnen, würde man ebenso haben:

$$\triangle' = \triangle \frac{p'}{p} \frac{(1+\alpha t)}{(1+\alpha t')}$$

woraus dann

$$\frac{\delta'}{\triangle'} = \frac{\delta}{\triangle} = \text{constans}$$

Dieser einfache, von Gay-Lussac in die Wissenschaft eingeführte und auf dessen Autorität seither in alle Lehrbücher aufgenommene Satz ist indessen nie streng erwiesen und neuere Untersuchungen haben seine volle Gültigkeit mehr als zweifelhaft gemacht.

Man muss hier die Dämpfe unter zweierlei Gesichtspunkten auffassen, einmal entfernt vom Maximo ihrer Spannkraft und dann in oder nahe bei demselben.

Entfernt vom Maximo ihrer Spannkraft, also getrennt von ihrer Flüssigkeit und einer höhern Temperatur ausgesetzt, als diesem Maximo zukommt, zeigen die Dämpfe im Allgemeinen keine Verschiedenheit von den eigentlichen Gasen, und es lässt sich demnach erwarten (wiewohl es bisher noch nicht durch Messungen erwiesen ist), dass sie auch in Bezug auf das Quantitative der Druck- und Temperaturverhältnisse keine gröfseren Abweichungen von diesen darbieten, als letztere, die Gase, nach Magnus' und Regnault's neuen Untersuchungen schon unter sich wahrnehmen lassen. Beide Physiker haben nämlich nicht nur die von Rudberg entdeckte Unrichtigkeit des Gay-Lussac'schen Ausdehdehnungscoëfficienten der Luft bestätigt (obwohl sie für diesen Coëfficienten eine etwas höhere Zahl bekamen als Rudberg), sondern auch, ebenfalls der frühern Angabe Gay-Lussac's zuwider (s. den Artikel Ausdehnung), gefunden, dass dieser Coëfficient von einem Gase zum andern nicht unbeträchtlich verschieden ist.

So ist 100 α oder der Anwuchs eines bei 0° zur Einheit angenommenen Volums von 0° bis 100° C. oder dem Siedpunkt des Wassers unter dem atmosphärischen Druck:

	nach Magnus[1]). (Siedpunkt bei 336 par. Lin. Barometerstand.)	nach Regnault[2]). (Siedpunkt bei 760 Millim. Barometerstand.)
für atmosphärische Luft . .	0,3665	0,3671
» Wasserstoffgas	0,3657	0,3661
» Kohlensäuregas . . .	0,3691	0,3710
» schwefligsaures Gas . .	0,3856	0,3903
» Stickstoffoxydulgas		0,3720
» Kohlenoxydgas		0,3669
» Cyangas		0,3877

Regnault hat sogar beobachtet, dass bei einem und demselben Gase der Wärme-Ausdehnungscoëfficient abhängig ist von dem auf dem Gase lastenden Druck, nämlich mit demselben steigt. Während er nämlich die vorstehenden Resultate unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre erhielt, fand er unter constanten aber successive von 1770 bis 1800 Millimeter Quecksilber veränderten Drucken folgende Werthe:

Wasserstoffgas . .	$100 . \alpha = 0{,}3662$
Kohlensäuregas	$= 1{,}3846$
Atmosphärische Luft . .	$= 1{,}3696$

Ja, als er das Volum constant erhielt, die anfängliche Dichte bei 0° verschieden nahm, und $100 . \alpha$ aus dem Anwuchs der Spannkraft von 0° bis 100° C. bestimmte, erhielt er:

Spannkraft bei 0°.	Spannkraft bei 100° C.	Dichte bei 0° und 760 Mllm.	$100 . \alpha$.
Kohlensäure.			
758mm,47	1034mm,54	1,000	0,36859
901,09	1230,37	1,1879	0,36943
1742,73	2387,72	2,2976	0,37523
3598,07	4759,03	4,7318	0,38598
Atmosphärische Luft.			
109,72	149,31	0,1444	1,36482
174,36	237,17	0,2294	1,36513
266,06	395,07	0,3501	1,36542
374,67	510,35	0,4930	1,36587
375,23	510,97	0,4937	1,36572
760,00		1,0000	1,36650
1678,40	2286,09	2,2084	1,36760
1692,53	2306,23	2,2270	1,36800
2144,18	2924,04	2,8213	1,36894
3655,18	4992,09	2,8100	1,37091

[1]) Poggend. Ann. Bd. 55. S. 1, auch Bd. 57. S. 177. [2]) Poggend. Ann. Bd. 57. S. 115. In seiner ersten Abhandlung über die Ausdehnung der Gase (ebendaselbst Bd. 55. S. 391 und 557) giebt R. etwas andere Werthe, so z. B. für die atmosphärische Luft den: 0,3663, also genau den von Magnus gefundenen, obwohl der Siedpunkt an seinen Thermometern einem etwas höhern Barometerstande (760 Mm. = 336,9 par. Lin.) entspricht, als an den Magnus'schen.

Diesen Resultaten zufolge, ist also der Ausdehnungscoëfficient α verschieden: 1) nach der Natur des Gases und 2) bei einem und demselben Gase a) nach der anfänglichen Dichte und b) darnach, ob bei der Erwärmung der Druck oder das Volum constant erhalten wird. Bei constantem Volume, wo also keine Ausdehnung stattfindet, sondern nur eine Erhöhung der Spannkraft eintritt, die durch $(1 + \alpha t)$ gemessen wird, ist α gröfser als bei constantem Druck und freier Ausdehnung; im erstern Fall scheint es auch constant zu seyn, im zweiten dagegen mit der Temperatur abzunehmen. Kurz, dieser Coëfficient ist nicht constant, wie man bisher allgemein annahm, sondern hängt ab von der Natur der Gastheilchen und, wie es auch der Einfluss der ursprünglichen Dichte beweist, von dem gegenseitigen Abstand derselben. Er ist um so gröfser, je kleiner dieser ist.

Aehnliche Verschiedenheiten dürfen wir mit Recht bei den Dämpfen voraussetzen, besonders was die von der Natur der Theilchen abhängenden betrifft, um so mehr, als aus obigen Resultaten hervorgeht, dass sie bei den Gasen um so gröfser sind, je leichter sie in den flüssigen Zustand versetzt werden können, oder je näher sie dem Maximo ihrer Spannkraft unter den gewöhnlichen Umständen schon sind, und die Dämpfe ja eben nichts weiter als Gase von leichter Liqueficirung vorstellen.

Um so mehr Ursache haben wir demnach den bisher angenommenen Satz für unrichtig zu halten, sobald es sich, wie es meistens der Fall ist, um die Dichtigkeit der Dämpfe im oder sehr nahe beim Maximo ihrer Spannkraft handelt. Nach einer Angabe Dulong's, die Lamé, wahrscheinlich auf eine mündliche Mittheilung dieses in Wahrheit leider zu früh verstorbenen Physikers, in seinem Traité de Physique (Brüsseler Ausgabe 1837) Vol. 1. p. 314 mittheilt, hat sich derselbe auch durch Messungen von der Unrichtigkeit des Satzes

$$\delta' = \delta \frac{p}{760} \frac{(1 + \alpha \,.\, 100)}{(1 + \alpha\, t)}$$

überzeugt. Die Messungen sind nicht veröffentlicht worden, und verdienen daher wiederholt zu werden, um so mehr, als nach den neueren Erfahrungen über den Coëfficienten α zu erwarten steht, dass sie zu anderen Resultaten als den von Dulong gefundenen führen würden.

Die Unrichtigkeit des erwähnten Satzes geht übrigens schon aus einigen früheren Beobachtungen von Cagniard de la Tour hervor, die bisher lange nicht die Beachtung gefunden haben, welche sie verdienen [1]). Als nämlich dieser Physiker verschiedene Flüssigkeiten z. B. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff successive der vereinten Wirkung eines starken Drucks und einer hohen Temperatur aussetzte, indem er sie in den kurzen und weiten Schenkel einer Uförmigen Röhre einschloss, deren enger und langer Luft enthielt, die durch eine gewisse Menge Quecksilber in der Biegung der Röhre von der Flüssigkeit getrennt war, beobachtete er, bei langsamer Erwärmung des kurzen Schenkels, dass die Flüssigkeit (die denselben nur zum Theil ausfüllte) sich aufserordentlich ausdehnte und endlich bei einem gewissen Punkte sich vollständig in Dampf verwandelte, dessen Volum und dessen Spannkraft (gemessen durch die gehobene Quecksilbersäule und die Compression der in den langen Schenkel eingeschlossenen Luft) keineswegs dem obigen Satze, so wie dem Mariotte'schen Gesetz entsprach. Nachstehende Messungen belegen dies näher.

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI. p. 127 et 178, T. XXII. p. 410.

Aether.

Erste Versuchsreihe. Temperat.	Spannkraft. Atmosphären.	Ursprüngliches Volum der Flüssigkeit = 7 Thle. Volum des Dampfes = 20 Thle., nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit, das bei 150° erfolgte.
80°R.	5,6	
90	7,9	
100	10,6	
110	12,9	
120	18,0	
130	22,2	
140	28,3	
150°	37,5	
160	48,5	
170	59,7	
180	68,8	
190	78,0	
200	86,3	
210	92,3	
220	104,1	
230	112,7	
240	119,4	
250	123,7	
260	130,9	

Zweite Versuchsreihe. Temperat.	Spannkraft. Atmosphären.	Ursprüngliches Volumen der Flüssigkeit = $3^1/_2$ Thln. Volum des Dampfes = 20 Thln., nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit, das bei 150° eintrat.
100°R.	14,0	
110	17,5	
120	22,5	
130	28,5	
140	35	
150°	42	
160	50,5	
170	58	
180	63,5	
190	66	
200	70,5	
210	74	
220	78	
230	81	
240	85	
250	89	
260	94	

Schwefelkohlenstoff.

Temperatur.	Spannkraft. Atmosphären.	Temperatur.	Spannkraft. Atmosphären.	Ursprüngliches Volumen der Flüssigkeit = 8 Thln. Volum des Dampfes = 20 Thln., nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit, das bei 220° R. eintrat.
80° R.	4,2	180° R.	40,2	
90	5,5	190	47,5	
100	7,9	200	57,2	
110	10,0	210	66,5	
120	13,0	220°	77,8	
130	16,5	230	89,2	
140	20,2	240	98,9	
150	24,2	250	114,3	
160	28,8	260	129,6	
170	33,6	265	133,5	

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass selbst von dem Punkte an, wo die Flüssigkeit vollständig verdampft war und der Dampf sein Volum constant behielt, also seine Dichte nicht mehr änderte, dennoch die Spannkräfte nicht die Beziehung zu den Temperaturen zeigten, welche sie, dem erwähnten Satze gemäfs, zeigen mussten. Man ersieht dies leicht, wenn man erwägt, dass, nach diesem Satze, bei constanter Dichte, die den Temperaturen t und t' entsprechenden Spannkräfte im Verhältniss $(1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$ stehen müssten, was bei weitem nicht der Fall war. Wenn auch die Messungen nicht den letzten Grad von Genauigkeit haben, so sind doch die Abweichungen zu grofs, als dass sie alleinig Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können; sie müssen demnach in

Wirklichkeit begründet seyn. Dies bestätigt sich auch durch einige Beobachtungen von Mitscherlich, welche mit denen Cagniard de la Tour's in der Hauptsache vollkommen übereinstimmen[1]). M. fand nämlich bei 182°, 5 C. die manometrisch gemessene Spannkraft des Aetherdampfes = 37,5 Atmosphären und die Dichtigkeit desselben = 182,7, die der Luft unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre und bei 18°, 5 C. als Einheit gesetzt.

Aus allen diesen, so wie aus den bei einigen leichter liqueficirbaren Gasen bemerkten Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz geht zur Genüge hervor, dass weder der Satz für die Dämpfe

$$\delta' = \delta \cdot \frac{p'}{p} \frac{(1+\alpha t)}{(1+\alpha t')} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

noch der analoge für die Gase

$$\Delta' = \Delta \frac{p'}{p} \frac{(1+\alpha t)}{(1+\alpha t')} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

so wie die daraus gezogene Folgerung:

$$\frac{\delta'}{\Delta'} = \frac{\delta}{\Delta} = \text{constans} \quad . \quad . \quad (3)$$

strenge richtig ist. Dennoch bilden diese Sätze die Grundlage aller unseren bisherigen Methoden zum Messen und Berechnen der Dichtigkeit der Dämpfe und eine zuverlässigere ist noch nicht vorhanden. Wir sind demnach darauf beschränkt, diese Methoden und die besseren der damit gewonnenen Resultate auseinanderzusetzen, hoffend, dass letztere, die gegenwärtig nur als Annäherungen zu betrachten sind, bald durch völlig befriedigende ersetzt werden.

Methoden zur Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe. Es giebt deren zwei, die ihrem Wesen nach in dem Begriffe von Dichtigkeit begründet sind. Bei der einen misst man das Volum des Dampfes, in welchen eine bestimmte Gewichtsmasse seiner Flüssigkeit unter einem bestimmten Druck und bei einer bestimmten Temperatur übergegangen ist, und bei der zweiten wägt man den Dampf, der ein Glasgefäfs von bestimmtem Volum unter bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur ausfüllt. Die erste ist von Gay-Lussac, die zweite von Dumas zuerst angewandt. Bei beiden bestimmt man die Dichtigkeit der Dämpfe mehr oder weniger entfernt vom Maximo ihrer Spannkräfte, und führt sie mittelst des Satzes (1) auf die im Maximo der Spannkraft oder jede andere verlangte zurück.

Die Gay-Lussac'sche Methode ist folgende[2]). Man nimmt ein weites, an einem Ende verschlossenes und genau graduirtes Glasrohr, füllt es mit darin ausgekochtem Quecksilber, stellt es umgekehrt in einen mit Quecksilber zum Theile gefüllten Behälter, lässt dann eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit in einem vor der Lampe aus geblasenen Kügelchen von dünnem Glase in dem Quecksilber der Röhre auf-

---

[1]) Dessen Lehrbuch der Chemie Bd. 1. S. 283.

[2]) Biot, Traité de Physique. T. I. p. 291.

steigen, umgiebt diese Röhre mit einem noch weiteren, ganz offenen und unten in das Quecksilber des Behälters gestellten Glascylinder, füllt den Zwischenraum beider mit Wasser, Oel oder einer andern klaren schwer oder gar nicht siedenden Flüssigkeit, steckt in diese ein Thermometer und erwärmt nun den ganzen Apparat langsam durch einen darunter gestellten Ofen, bis er die verlangte Temperatur angenommen hat. Bei einem gewissen Punkt platzt das Kügelchen, welches die Flüssigkeit eingeschlossen enthielt, und der sich sogleich ausbreitende Dampf derselben drückt das Quecksilber in der Röhre herab. Man hat nun dafür zu sorgen, dass der letzte Rest der Flüssigkeit vollständig verdampft sey, und dies wird erreicht, entweder indem man die Temperatur etwas über den Punkt erhöht, bei welchem die Flüssigkeit an freier Luft sieden würde, oder besser, indem man die Temperatur nur auf diesen Punkt bringt, und dagegen den innern Druck durch Herausziehen der Röhre ein wenig geringer als den atmosphärischen macht, so dass der Quecksilberspiegel innen etwas höher steht als aufsen. Dann misst man diesen Niveau-Unterschied, und, an einem guten Barometer, den Druck der Atmosphäre, ferner die Temperatur und, an der Theilung der Röhre, das Volum des Dampfes. Bezeichnet nun h den erwähnten Niveau-Unterschied, H den Barometerstand (beide nachReduction auf 0^0), v das Volum einer Abtheilung der Röhre, n die Zahl dieser, vom Dampfe erfüllten Abtheilungen, K die kubische Ausdehnung des Gases für die angewandte Temperatur, und P das Gewicht der verdampften Flüssigkeit in Grammen, so ist

$$\frac{n\ v\ (1 + K\,t)\ (H - h)}{P\ .\ 0^m,76}$$

das Volum des Dampfes, welches ein Gramm der Flüssigkeit unter dem Druck $0^m,76$ und in der Temperatur t erzeugt hat.

Dividirt man dies Volum in dasjenige, welches ein Gramm der Flüssigkeit selber bei 0^0 oder bei irgend einer andern bestimmten Temperatur t' einnimmt, so erhält man die Dichtigkeit des Dampfes bei $0^m,76$ und t^0, bezogen auf die seiner Flüssigkeit für eine festgesetzte Temperatur t', nach deren Wahl der Zahlenwerth natürlich verschieden ausfällt, da die Flüssigkeiten keine gleichförmige Ausdehnung besitzen (s. Ausdehnung).

Auf diese Weise hat Gay-Lussac folgende Bestimmungen gemacht:

Ein Grm.	Alkohol	liefert	0,661	Liter Dampf bei $0^m,76$ u. 100^0 [1]).
» »	Schwefelkohlenst.	»	0,402	
» »	Aether	»	0,411	
» »	Wasser	»	1,700	

---

[1]) So giebt Gay-Lussac selbst die Resultate (Ann. de Chim. et de Phys. T. II. p. 135), ohne das Detail der Messungen mitzutheilen. — Dagegen findet sich über das Wasser und den Aether das Detail bei Biot (Traité de Phys. T. I. p. 295), nämlich:

$$v = 0^l,00499316\ ;\ log\ K_{100} = 0,4194865 - 3.$$

	Wasser.	Aether.
n	220	194
H bei 0^0 . .	$0^m,75341$ . .	$0^m,7650$
h » 0^0 . .	$0^m,03104$ . .	$0^m,075$
P	0,6 Grm. . .	1,993

woraus Derselbe nach der vorhin gegebenen Formel herleitet, dass

1 Grm. Wasser liefere 1,6964 Litr. Dampf bei $0^m,76$ und 100^0 C.
1 » Aether » 0,44313 » » » » » »

Die Siedpunkte dieser Flüssigkeiten bei $0^m,76$ und ihre Dichtigkeiten, bezogen auf die des Wassers bei $3^0,89$ C. oder dem Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit waren:

Alkohol	Siedpunkt:	$78^0,41$ C.	Dichte:	0,73869
Schwefelkohlenstoff	»	46,6	»	1,2216
Aether	»	35,66	»	0,69739
Wasser	»	100,00	»	0,96094

Daraus folgt, dass:

1 Vol.	Alkohol	bei $78^0,41$ C.	liefert	488,3	Vol. Dampf bei 100^0 C.
1 »	Schwefelkohlenst.	» 46,60	»	491,1	
1 »	Aether	» 35,66	»	285,9	
1 »	Wasser	» 100,00	»	1633,1	

Das Dumas'sche Verfahren[1]). Dies Verfahren, welches sich besonders für Dämpfe schwerflüchtiger Substanzen eignet und neuerdings eine sehr häufige Anwendung in der Chemie gefunden hat, ist von seiner praktischen Seite schon in dem Artikel Analyse, organische genügend aus einander gesetzt. Hier wollen wir daher nur die theoretische Seite beleuchten. Die Operationen dabei kommen auf vier zurück.

1) Man wägt ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasgefäfs, luftvoll und offen, bei einem Barometerstand $= b$ und einer äufsern Temperatur $= t$.

2) Man wägt dasselbe Gefäfs, nachdem man es durch Einbringung der zu verdampfenden Substanz und durch zweckmäfsige Erhitzung möglichst von der Luft geleert, dafür mit dem zu bestimmenden Dampf gefüllt und seine Spitze beim Barometerstande $= b'$ und der hohen Temperatur $= t'$ zugeschmolzen hat. Diese Wägung, welche bei einem Barometerstande $= b''$ und einer Temperatur $= t''$ ausgeführt seyn mag, ergiebt, gegen die erstere, einen Gewichtsüberschuss oder allgemein, da der Dampf auch specifisch leichter als die Luft seyn kann, einen Gewichtsunterschied $= \pm P$ Grammen.

3) Man öffnet die Spitze des Gefäfses unter Quecksilber oder Wasser und bestimmt die Menge der eintretenden Flüssigkeit, messend oder wägend. Dabei wird nur der Dampf condensirt (angenommen vollständig); von der beigemengten Luft bleibt ein Volum v zurück, das sich unter dem Druck $= b'''$ und der Temperatur $= t'''$ befinden mag. Misst man die Flüssigkeit, so sey ihr Volum in Kubikcentimetern $= V - v$, wägt man sie, sei ihr Gewicht in Grammen $= Q$.

4) Man füllt das Gefäfs ganz mit der Flüssigkeit, ebenfalls bei b''' und t'''. Ihr Volum sey $= V'$ Kubikcentimeter oder ihr Gewicht $= R$ Gramm.

Aus R und $R - Q$ ergeben sich V und v und somit hat man alle Data, welche, aufser einigen bekannten Zahlenwerthen, zur Bestimmung des specifischen Gewichts des erzeugten Dampfes erforderlich sind. Abgesehen dabei ist einerseits von dem geringen Volum der aus dem gasigen in den flüssigen oder starren Zustand zurückgetretenen Substanz, so wie

---

[1]) Zuerst beschrieben in seiner Abhandl.: Poggend. Ann. Bd. IX. S. 293.

andererseits von der noch geringern Menge der bei b''' und t''' etwa dampfförmig gebliebenen (was natürlich eine bedeutende Schwerflüchtigkeit der Substanz voraussetzt [1]), so wie endlich auch von der Spannung des Wasserdampfes, im Fall man zu der dritten Operation Wasser angewendet hätte.

Um aus obigen Daten die Dichtigkeit zu berechnen, kann angenommen werden, dass die vier Barometerstände b, b', b'', b''', einander gleich seyen, und dass auch von drei der vier Temperaturen, nämlich von t, t'', t''' dasselbe gelte. Diese Vereinfachung ist erlaubt, einerseits weil die Zeit zwischen den Ablesungen von b' und b'' nicht gar grofs ist, und andererseits, weil eine kleine Verschiedenheit zwischen b und b''' keinen bedeutenden Einfluss auf die Resultate ausübt. Aus gleichem Grunde können t'' und t''' als gleich mit t angenommen werden, sofern man nur bei dem Versuche dafür sorgt, dass sie wenigstens nicht bedeutend verschieden sind [2]).

Dies vorausgesetzt kommen bei der Rechnung folgende Gröfsen in Betracht:

Gewicht eines Kubikcentimeters	beim Barometerstand $= b$	
in Grammen	Temper. $= t$.	Temper. $= t'$
des reinen Dampfes	σ	σ'
der Luft	s	s'
des lufthaltigen Dampfes	S	S'
Volum in Kubikcentimetern		
des Dampfes	v	v'
der beigemengten Luft	v	v'
des Glasgefäfses	V	V'

Ausdehnungscoëfficient der Luft und des Dampfes (in der bisherigen Annahme, dass er für beide gleich, und vom Druck, von der Dichte und Temperatur unabhängig sey) $= \alpha$.

Ausdehnungscoëfficient des Glases (in der Voraussetzung seiner Unabhängigkeit von der Temperatur) $= \delta$.

Nach diesen Bezeichnungen und Voraussetzungen ist nun:

$\frac{S}{s}$ das specifische Gewicht des lufthaltigen Dampfes.

$\frac{\sigma}{s}$ das specifische Gewicht des reinen Dampfes.

beides gegen das der Luft $= 1$, und zwar nicht blofs für den Barometerstand b und die Temperatur t, sondern auch (obwohl dies, wie wir

---

[1]) Eben dieser nothwendigen Voraussetzung wegen ist das Dumas'sche Verfahren nur für schwerflüchtige Substanz recht brauchbar.

[2]) Der Fehler, der daraus entsprünge, dass b'' und t'' verschieden wäre von b und t, ist gleich dem Gewichtsunterschiede, den unter diesen Umständen eine Luftmasse zeigt, die am Volume gleich ist der Glasmasse des Gefäfses bei den Temperaturen t'' und t. Eine Verschiedenheit von b''' und t''' gegen b und t wirkt nur auf das, bei guter Leitung des Versuchs, immer sehr kleine Volum der dem Dampfe beigemengten Luft. Der Einfluss einer Verschiedenheit von t''' und t auf die zur Ausmessung des Gefäfses angewandten Flüssigkeit kann übrigens nöthigenfalls besonders berichtigt werden.

jetzt wissen, nicht strenge richtig ist) für jeden Barometerstand und jede Temperatur, sobald diese beiden Elemente gleich sind beim Dampf und bei der Luft.

Zuvörderst ist S/s oder das specifische Gewicht des lufthaltigen Dampfes zu bestimmen. Dazu hat man die beiden Relationen:

$$\pm P = V'S' - Vs \quad ; \quad S' : S = s' : s$$

und daraus sogleich:

$$\frac{S}{s} = \frac{Vs \pm P}{V's'} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin rechter Hand alle Gröfsen bekannt sind, da Vs das Gewicht der das Gefäfs bei der Temperatur t füllenden Luft ist, und, nach dem schon im Artikel Ausdehnung aus einander gesetzten allgemeinen Beziehungen:

$$V' = V \cdot \frac{(1 + \delta t')}{(1 + \delta t)} \quad ; \quad s' = s \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')}$$

Sobald der Dampf keine Luft beigemengt enthält, giebt die Gleichung (1) seine Dichtigkeit genau; auch kann man für die gewöhnlichen Fälle bei dieser Gleichung schon stehen bleiben, sobald die Beimengung nicht mehr als $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Procent beträgt.

Ist aber die Beimengung an Luft gröfser, so hat man σ/s zu berechnen. Dies geschieht folgendermafsen. Da die Producte aus den Dichten in die Volume gleich sind den Gewichten, so hat man offenbar

$$\sigma' \varpi' + s' v' = S' V'$$

und da, der bisherigen Annahme folgend, $\sigma' : \sigma = s' : s = S' : S$, auch

$$\sigma \varpi' + s v' = S V'$$

so wie überdies:

$$\varpi' + v' = V'$$

Mithin ist

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} + \left(\frac{S}{s} - 1\right)\frac{v'}{\varpi'} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin

$$v' = v\frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)} \text{ und } \varpi' = V\frac{(1 + \delta t')}{(1 + \delta t)} - v\frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)}$$

Die Gleichung (2) ist der strenge Ausdruck für das specifische Gewicht des reinen Dampfes, der in Wirklichkeit Luft beigemengt enthielt.

Da die nach der Dumas'schen Methode für die Zwecke der Chemie unternommenen Bestimmungen meistens nicht mit der höchsten Schärfe ausgeführt werden, so kann man sich in der Rechnung verschiedene Vereinfachungen erlauben, durch welche sie bedeutend abgekürzt wird.

So kann man in der Gleichung (2) die Gröfse v' durch v, und ϖ' durch $V - v$ ersetzen. Dann hat man einfach

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} + \left(\frac{S}{s} - 1\right)\frac{v}{V - v} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder, noch einfacher und selbst genauer, wenn man die zu subtrahirende Gröſse $\frac{v}{V-v}$ vernachlässigt:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} \cdot \frac{V}{V-v}$$

oder, aus Gleichung (1) für S/s seinen Werth gesetzt:

$$\frac{}{s} = \frac{Vs \pm P}{V' s'} \cdot \frac{V}{V-v} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

Setzt man hierin $V' = V$ d. h. vernachlässigt die Berichtigung für die Ausdehnung des Gases, so kommt

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{Vs \pm P}{(V-v)\, s} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

Da indess V' in Wahrheit gröſser ist als V, so giebt der letzte Ausdruck das specifische Gewicht des Dampfes immer etwas zu groſs. Wenn also das dem Dampfe beigemengte Luftvolum nicht sehr bedeutend ist, kann man sich erlauben zu setzen

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{(V-v)\, s \pm P}{(V-v)\, s} \quad . \; . \; . \; (6)$$

Da der Unterschied zwischen den Ausdrücken (5) und (6) nur

$$\frac{s}{s'} \cdot \frac{v}{V-v}$$

beträgt, und, als das specifische Gewicht des Dampfes vermindernd, das Resultat sogar genauer macht.

Die numerische Rechnung nach diesen Formeln lässt sich am besten mittelst Logarithmen ausführen. Wir wollen sie durch zwei Beispiele erläutern, eins nach der Formel (4) und das andere nach der Formel (6).

Setzt man in der Formel (4) für V' und s' ihre früher angegebenen Werthe und erlaubt sich, was wegen der Kleinheit von δ zu erlauben ist, $\frac{1}{1+\delta\,(t'-t)}$ statt $\frac{1+\delta\, t}{1+\delta\, t'}$ zu schreiben, so wird dieselbe:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{V}{V-w} \cdot \frac{1}{1+\delta\,(t'-t)} \cdot \frac{1+\alpha\, t'}{1+\alpha\, t} \left(1 \pm \frac{P}{Vs}\right)$$

Nun sey beobachtet:

$P =$	$+$ 0,273	Grm. . . .	$b = 753^{m}, 65$ bei 0^{0}
$V =$	269,0	Kubikcent. .	$t = 21^{0}, 25$ C.
$v =$	3,0	» .	$t = 200,0$

Dann ist die Rechnung folgende:

$Log\ V$	$= 2{,}42975$	
$- Log\ (V - v)$	$= 2{,}42488$	
	$0{,}00487$	
$- Log\ (1 + \delta\ (t' - t))$	$= 0{,}00210$	
	$0{,}00277$	
$+ Log\ (1 + \alpha\ t')$	$= 0{,}23805$	
	$0{,}24082$	
$- Log\ (1 + \alpha\ t)$	$= 0{,}03243$	
	$0{,}20839$	Zahl $= 1{,}6158$
$+ Log\ P$	$= 0{,}43616 - 1$	
	$0{,}64455 - 1$	
$- Log\ V$	$= 2{,}42975$	
	$0{,}21480 - 3$	
$- Log\ s$	$= 0{,}07824 - 3$	
	$0{,}13656$ . . .	Zahl $= 1{,}3695$

σ/s oder specifisches Gewicht des reinen Dampfes $= 2{,}9853$

Nach der Formel (6), welche, wenn man darin für s' seinen Werth setzt, wird:

$$\frac{\sigma}{s} = \left(\frac{1 + \alpha\ t'}{1 + \alpha\ t}\right)\left(\frac{(V - v)\ s + P}{(V - v)\ s}\right)$$

giebt dasselbe Beispiel zu folgender Rechnung Anlass:

$Log\ .\ (1 + \alpha\ t')$	$= 0{,}23805$	
$- Log\ .\ (1 + \alpha\ t)$	$= 0{,}03243$	
	$0{,}20562$ . . .	Zahl $= 1{,}6055$
$+ Log\ .\ P$	$= 0{,}43616 - 1$	
	$0{,}64178 - 1$	
$- Log\ .\ (V - v)$	$= 2{,}42488$	
	$0{,}21690 - 3$	
$- Log\ .\ s$	$= 0{,}07824 - 3$	
	$0{,}13866$ . . .	Zahl $= 1{,}3761$

$\frac{\sigma}{s}$ oder specifisches Gewicht des reinen Dampfes $= 2{,}9816$

Die strenge Formel (2) giebt für dies Beispiel das specifische Gewicht des Dampfes $= 2{,}9872$, ein nur wenig von den obigen abweichendes Resultat. Man kann daher, wo es nicht auf die höchste Genauigkeit ankommt, wie es meistens für die chemischen Zwecke der Fall ist, sich entweder der Formel (4) oder noch kürzer, der Formel (6) bedienen.

Um aus dem gefundenen specifischen Gewicht des Dampfes das absolute Gewicht σ_0 von einem Kubikcentimeter desselben unter dem Druck $0^m,76$ und bei der Temperatur 0^0 zu finden (was indess ein rein idealer

Digitized by Google

Zustand ist, da der Dampf unter diesen Umständen nicht existiren kann, und auch, wenn es der Fall wäre, nach den zuvor gemachten Bemerkungen offenbar eine andere Rechnung erfordern würde), hat man es zu multipliciren mit dem Gewicht s_0 eines Kubikcentimeters reiner Luft unter denselben Umständen, ein Gewicht, dessen Logarithmus ist $= 0{,}11363 - 3$. So findet man:

	nach Formel (4)	nach Formel (6)
$log . \sigma/s$	$= 0{,}47499$	$= 0{,}47445$
$log\ s_0$	$= \frac{0{,}11363-3}{0{,}58862-3}$	$= \frac{0{,}11363-3.}{0{,}58808-3}$
also s_0	$= 0{,}0038782$ Grm.	$= 0{,}0038733$ Grm.

Hätte man die Volume V und $V - v$ nicht gemessen, sondern statt dessen die Gewichte R und Q bestimmt, so findet man erstere durch die Gleichungen:

$$q\,V\,s = R\,;\; q\,(V - v)\,s = Q$$

worin

$$q = c \cdot \frac{1 + \alpha\,t}{1 + f(t)} \cdot \frac{760}{b} - 1$$

q ist das relative specifische Gewicht der zur Ausmessung angewandten Flüssigkeit gegen Luft d h. das Gewicht z. B. eines Kubikcentimeters dieser Flüssigkeit von der Temperatur t, gewogen in Luft beim Barometerstand b und bei der Temperatur t dividirt durch das Gewicht eines Kubikcentimeters solcher Luft; ferner ist c das absolute specifische Gewicht jener Flüssigkeit d. h. das Gewicht eines Kubikcentimeters der Flüssigkeit bei 0^0, gewogen im luftleeren Raum, dividirt durch das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei $0'''{,}76$ und 0^0. Endlich ist $[1 + f(t)]$ das Volum eines constanten Gewichts der Flüssigkeit bei der Temperatur t, wenn es bei 0^0 gleich Eins gesetzt wird. Da c und $1 + f(t)$ für Quecksilber und Wasser durch Versuche ermittelt sind, so kann q und dann V nebst $V - v$ nach vorstehenden Formeln berechnet werden.

Zur Berechnung des specifischen Gewichts des Dampfes nach den Formeln (2) und (4) braucht man indess die Volumen V und $V - v$, wenn man sie nicht gemessen hat, auch nicht zu berechnen, da in diese Formeln nur das Verhältniss beider Volume eintritt und dieses Verhältniss, wie aus der vorletzten Gleichung zu ersehen, gleich ist dem Verhältniss der Gewichte R und Q. Die Kenntniss von q ist nur nöthig für das Product $V\,s$ (das Gewicht der Luft, welches das Gefäfs bei b Barometerstand und t Temperatur einnimmt) und dieses ist gleich R dividirt durch q.

Nach der Formel (4) wird dann die Rechnung:

$$\begin{aligned} Log\ R - Log\ Q - log\ (1 + \delta\,(t' - t)) + log\ (1 + \alpha\,t') \\ - log\,(1 + \alpha\,t) \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; = log\ A \\ Log\ A + log\ P - log\ R + log\ q \;.\;.\;.\;.\; = log\ B \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma}{s} = A + B.$$

Alle die obigen Rechnungen werden durch ein paar Hülfstafeln aufserordentlich erleichtert, die wir hier folgen lassen.

Tafel I. Logarithmen von s oder $s_0 (1 + \alpha t)$ d. h. dem Gewicht eines Kubikcentimeters Luft in Gramm. bei $b = 760^m,0$ und verschiedenen Temperaturen t.

Diese Tafel dient zugleich für die $log(1 + \alpha t)$, da nur immer das Verhältniss zweier solcher Logarithmen gebraucht wird, und dabei s_0 herausfällt. Für α ist der Rudberg'sche Werth $= 0{,}00365$ beibehalten (obwohl er nach Magnus und Regnault bis 100^0 etwas zu gering seyn würde), weil es einige Wahrscheinlichkeit hat, dass er in höheren Temperaturen für Luft der richtigere ist, und weil überhaupt für α kein allgemeiner Werth mehr mit voller Genauigkeit aufgestellt werden kann.

t.	$log . s_0(1 + \alpha t)$.	*diff.*	t	$log . s_0(1 + \alpha t)$.	*diff.*
0	0,11363 — 3		42	0,05169 — 3	138
1	0,11205 — 3	158	43	0,05032 — 3	137
2	0,11048 — 3	157	44	0,04895 — 3	137
3	0,10890 — 3	158	45	0,04758 — 3	137
4	0,10734 — 3	156	46	0,04622 — 3	136
5	0,10578 — 3	156	47	0,04487 — 3	135
6	0,10423 — 3	155	48	0,04352 — 3	135
7	0,10268 — 3	155	49	0,04217 — 3	135
8	0,10113 — 3	155			
9	0,09960 — 3	153	50	0,04083 — 3	134
			51	0,03949 — 3	134
10	0,09807 — 3	153	52	0,03816 — 3	133
11	0,09654 — 3	153	53	0,03683 — 3	133
12	0,09502 — 3	152	54	0,03550 — 3	133
13	0,09350 — 3	152	55	0,03418 — 3	132
14	0,09199 — 3	151	56	0,03286 — 3	132
15	0,09048 — 3	151	57	0,03154 — 3	132
16	0,08898 — 3	150	58	0,03023 — 3	131
17	0,08749 — 3	149	59	0,02893 — 3	130
18	0,08600 — 3	149			
19	0,08451 — 3	149	60	0,02763 — 3	130
			61	0,02633 — 3	130
20	0,08303 — 3	148	62	0,02503 — 3	130
21	0,08156 — 3	147	63	0,02374 — 3	129
22	0,08009 — 3	147	64	0,02246 — 3	128
23	0,07863 — 3	146	65	0,02117 — 3	129
24	0,07717 — 3	146	66	0,01989 — 3	128
25	0,07571 — 3	146	67	0,01862 — 3	127
26	0,07426 — 3	145	68	0,01735 — 3	127
27	0,07281 — 3	145	69	0,01608 — 3	127
28	0,07137 — 3	144			
29	0,06994 — 3	143	70	0,01481 — 3	127
			71	0,01355 — 3	126
30	0,06850 — 3	143	72	0,01230 — 3	125
31	0,06708 — 3	142	73	0,01104 — 3	126
32	0,06565 — 3	143	74	0,00979 — 3	125
33	0,06424 — 3	141	75	0,00855 — 3	124
34	0,06283 — 3	141	76	0,00730 — 3	125
35	0,06141 — 3	142	77	0,00606 — 3	124
36	0,06001 — 3	140	78	0,00483 — 3	123
37	0,05861 — 3	140	79	0,00360 — 3	123
38	0,05722 — 3	139			
39	0,05583 — 3	139	80	0,00237 — 3	123
			81	0,00114 — 3	123
40	0,05445 — 3	138	82	0,99992 — 4	122
41	0,05307 — 3	138	83	0,99870 — 4	122

t.	$log . s_0(1+\alpha t)$.	*diff.*	*t.*	$log . s_0(1+\alpha t)$.	*diff.*
84	0,99749 — 4	121	139	0,93542 — 4	105
85	0,99628 — 4	121			
86	0,99507 — 4	121	140	0,93437 — 4	105
87	0,99386 — 4	121	141	0,93332 — 4	105
88	0,99266 — 4	120	142	0,93227 — 4	105
89	0,99146 — 4	120	143	0,93123 — 4	104
			144	0,93019 — 4	104
90	0,99027 — 4	119	145	0,92915 — 4	104
91	0,98908 — 4	119	146	0,92812 — 4	103
92	0,98789 — 4	119	147	0,92708 — 4	104
93	0,98670 — 4	119	148	0,92605 — 4	103
94	0,98552 — 4	118	149	0,92502 — 4	103
95	0,98434 — 4	118			
96	0,98317 — 4	117	150	0,92400 — 4	102
97	0,98200 — 4	117	151	0,92298 — 4	102
98	0,98083 — 4	117	152	0,92196 — 4	102
99	0,97966 — 4	117	153	0,92094 — 4	102
			154	0,91992 — 4	102
100	0,97850 — 4	116	155	0,91891 — 4	101
101	0,97734 — 4	116	156	0,91790 — 4	101
102	0,97618 — 4	116	157	0,91689 — 4	101
103	0,97503 — 4	115	158	0,91588 — 4	101
104	0,97388 — 4	115	159	0,91488 — 4	100
105	0,97273 — 4	115			
106	0,97158 — 4	115	160	0,91388 — 4	100
107	0,97044 — 4	114	161	0,91288 — 4	100
108	0,96930 — 4	114	162	0,91188 — 4	100
109	0,96817 — 4	113	163	0,91088 — 4	100
			164	0,90989 — 4	99
110	0,96704 — 4	113	165	0,90890 — 4	99
111	0,96591 — 4	113	166	0,90791 — 4	99
112	0,96478 — 4	113	167	0,90693 — 4	98
113	0,96366 — 4	112	168	0,90594 — 4	99
114	0,96254 — 4	112	169	0,90496 — 4	98
115	0,96142 — 4	112			
116	0,96030 — 4	112	170	0,90398 — 4	98
117	0,95919 — 4	111	171	0,90300 — 4	98
118	0,95808 — 4	111	172	0,90203 — 4	97
119	0,95697 — 4	111	173	0,90106 — 4	97
			174	0,90009 — 4	97
120	0,95587 — 4	110	175	0,89912 — 4	97
121	0,95477 — 4	110	176	0,89815 — 4	97
122	0,95367 — 4	110	177	0,89719 — 4	96
123	0,95258 — 4	109	178	0,89623 — 4	96
124	0,95148 — 4	110	179	0,89527 — 4	96
125	0,95039 — 4	109			
126	0,94931 — 4	108	180	0,89431 — 4	96
127	0,94822 — 4	109	181	0,89335 — 4	96
128	0,94714 — 4	108	182	0,89240 — 4	95
129	0,94606 — 4	108	183	0,85145 — 4	95
			184	0,89050 — 4	95
130	0,94499 — 4	107	185	0,88955 — 4	95
131	0,94391 — 4	108	186	0,88861 — 4	94
132	0,94284 — 4	107	187	0,88766 — 4	95
133	0,94177 — 4	107	188	0,88672 — 4	94
134	0,94071 — 4	106	189	0,88578 — 4	94
135	0,93964 — 4	107			
136	0,93858 — 4	106	190	0,88484 — 4	94
137	0,93752 — 4	106	191	0,88391 — 4	93
138	0,93647 — 4	105	192	0,88298 — 4	93

t.	$log . s_0(1+\alpha t)$.	*diff.*	t.	$log . s_0(1+\alpha t)$.	*diff.*
193	0,88205 — 4	93	248	0,83369 — 4	83
194	0,88112 — 4	93	249	0,83286 — 4	83
195	0,88019 — 4	93			
196	0,87926 — 4	93	250	0,83203 — 4	83
197	0,87834 — 4	92	251	0,83120 — 4	83
198	0,87742 — 4	92	252	0,83037 — 4	83
199	0,87650 — 4	92	253	0,82955 — 4	82
			254	0,82873 — 4	82
200	0,87558 — 4	92	255	0,82790 — 4	83
201	0,87467 — 4	91	256	0,82708 — 4	82
202	0,87376 — 4	91	257	0,82626 — 4	82
203	0,87284 — 4	92	258	0,82545 — 4	81
204	0,87193 — 4	91	259	0,82463 — 4	82
205	0,87103 — 4	90			
206	0,87012 — 4	91	260	0,82382 — 4	81
207	0,86922 — 4	90	261	0,82301 — 4	81
208	0,86831 — 4	91	262	0,82219 — 4	82
209	0,86741 — 4	90	263	0,82138 — 4	81
			264	0,82058 — 4	80
210	0,86652 — 4	89	265	0,81977 — 4	81
211	0,86562 — 4	90	266	0,81897 — 4	80
212	0,86473 — 4	89	267	0,81816 — 4	81
213	0,86383 — 4	90	268	0,81736 — 4	80
214	0,86294 — 4	89	269	0,81656 — 4	80
215	0,86205 — 4	89			
216	0,86117 — 4	88	270	0,81576 — 4	80
217	0,86028 — 4	89	271	0,81496 — 4	80
218	0,85940 — 4	88	272	0,81417 — 4	79
219	0,85851 — 4	89	273	0,81337 — 4	80
			274	0,81258 — 4	79
220	0,85763 — 4	88	275	0,81179 — 4	79
221	0,85676 — 4	87	276	0,81100 — 4	79
222	0,85588 — 4	88	277	0,81021 — 4	79
223	0,85500 — 4	88	278	0,80942 — 4	79
224	0,85413 — 4	87	279	0,80863 — 4	79
225	0,85326 — 4	87			
226	0,85239 — 4	87	280	0,80785 — 4	78
227	0,85152 — 4	87	281	0,80707 — 4	78
228	0,85066 — 4	86	282	0,80628 — 4	79
229	0,84979 — 4	87	283	0,80550 — 4	78
			284	0,80472 — 4	78
230	0,84893 — 4	86	285	0,80395 — 4	77
231	0,84807 — 4	86	286	0,80317 — 4	78
232	0,84721 — 4	86	287	0,80240 — 4	77
233	0,84636 — 4	85	288	0,80162 — 4	78
234	0,84550 — 4	86	289	0,80085 — 4	77
235	0,84464 — 4	86			
236	0,84379 — 4	85	290	0,80008 — 4	77
237	0,84294 — 4	85	291	0,79931 — 4	77
238	0,84209 — 4	85	292	0,79854 — 4	77
239	0,84124 — 4	85	293	0,79777 — 4	77
			294	0,79701 — 4	76
240	0,84040 — 4	84	295	0,79625 — 4	76
241	0,83955 — 4	85	296	0,79548 — 4	77
242	0,83871 — 4	84	297	0,79472 — 4	76
243	0,83787 — 4	84	298	0,79396 — 4	76
244	0,83703 — 4	84	299	0,79320 — 4	76
245	0,83619 — 4	84			
246	0,83536 — 4	83			
247	0,83452 — 4	84			

Tafel II. Berichtigung zu *s* in Tafel I. wegen *b*.

Millimeter.	Ueber 760mm,0 additiv, unter 760mm,0 subtractiv.	Millimeter.	Ueber 760mm,0 additiv, unter 760mm,0 subtractiv.
1	0,00057	6	0,00342
2	0,00114	7	0,00399
3	0,00171	8	0,00456
4	0,00228	9	0,00513
5	0,00285		

Tafel III. Berichtigung wegen Ausdehnung des Gases.

$t' - t.$	$log\,[1+\delta(t'-t)]$	$t' - t.$	$log\,[1+\delta(t'-t)]$
100° C.	0,00117	210° C.	0,00246
110	0,00129	220	0,00257
120	0,00140	230	0,00269
130	0,00152	240	0,00281
140	0,00164	250	0,00293
150	0,00176	260	0,00304
160	0,00187	270	0,00316
170	0,00199	280	0,00328
180	0,00211	290	0,00339
190	0,00222	300	0,00351
200	0,00234		

Taf. IV. Wassergewicht, dividirt durch Luftgewicht = *q*.

t^0 C.	*Log . q* $b = 760^{mm},0$	*diff.*	t^0 C.	*Log . q* $b = 760^{mm},0$	*diff.*
0	2,88576		15	2,90862	145
1	2,88736	160	16	2,91006	144
2	2,88896	160	17	2,91149	143
3	2,89054	158	18	2,91290	141
4	2,89211	157	19	2,91430	140
5	2,89366	155	20	2,91570	140
6	2,89521	155	21	2,91708	138
7	2,89675	154	22	2,91845	137
8	2,89827	152	23	2,91983	138
9	2,89978	151	24	2,92119	136
10	2,90128	150	25	2,92253	134
11	2,90277	149	26	2,92387	134
12	2,90425	148	27	2,92520	133
13	2,90571	146	28	2,92653	133
14	2,90717	146	29	2,92785	132

Die Berichtigung, welche erfordert wird, wenn *b* nicht 760 Millm. ist, findet sich in Taf. II.; nur ist sie für *b* über 760 Millm. subtractiv und für *b* unter 760 Millm. additiv.

Mitscherlich hat das Dumas'sche Verfahren insofern sicherer gemacht, als er die Temperaturen mittelst eines Luftthermometers

misst [1]). Dasselbe besteht aus einem röhrenförmigen und zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasgefäfse, dessen Rauminhalt bei den Temperaturen t und t' respective W und W' seyn mag. Es wird luftvoll und offen, neben dem Gefäfse mit Dampf, welches von ähnlicher Form ist, auf die Temperatur t' erhoben und dann gleichzeitig mit ihm zugeschmolzen. Nach dem Erkalten auf die Temperatur t wird es unter Quecksilber von derselben Temperatur geöffnet und so viel von diesem Metall hineingelassen, dass die eingeschlossene Luft genau das Volum $\frac{1}{2} W$ füllt, zu welchem Zwecke vorher ein feiner Feilstrich als Marke an der passenden Stelle gemacht worden ist. Der Druck $b - p$ (wo b der Barometerstand und p die Höhe der in das Gefäfs getretenen Quecksilbersäule ist), welche die Luft alsdann erleidet, und der Barometerstand b', bei welchem das Zuschmelzen des Gefäfses geschah, sind die Elemente, aus welchen die Temperatur gefunden wird.

Es ist nämlich:

$$\frac{W'}{\frac{1}{2} W} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b - p}{b'} ; \frac{W'}{W} = \frac{1 + \delta t'}{1 + \delta t}$$

und hieraus

$$\frac{2 b'}{b - p} = \left(\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}\right) \left(\frac{1 + \delta t}{1 + \delta t'}\right).$$

Substituirt man diesen Werth successive in den Gleichungen (1) und (4), so werden sie

$$\frac{S}{s} = \frac{2 b}{b - p} \left(\frac{P}{V s} + 1\right)$$

und

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{2 b}{b - p} \left(\frac{P}{V s} + 1\right) \frac{V}{V - v} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Hieraus erhellt, dass der Barometerstand b' herausfällt, dass er also einen beliebigen, ganz unbekannten Werth haben kann, sobald man nur gewiss ist, dass die Luft im Thermometer und der Dampf in dem zweiten Rohre bei der Temperatur t' unter gleichem Drucke standen. Ueberdies bedingt diese experimentelle Bestimmung des Products

$$\left(\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}\right) \left(\frac{1 + \delta t}{1 + \delta t'}\right),$$

wenn man nicht ein ähnliches zu berechnen wieder einführen will, dass die Werthe von b und t, bei denen $\frac{1}{2} W$ bestimmt wurde, gleich seyen mit denen von b'' und t'' bei der Wägung in Nr. 2 (S. 457); das lässt sich aber immer erreichen, sobald nur diese Wägung gleichzeitig mit der Bestimmung von $\frac{1}{2} W$ vorgenommen wird.

Hat man endlich statt der Volume V und $V - v$ die Gewichte R und Q bestimmt, so wird die Gleichung (7) zu folgender

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{2 b}{b - p} \frac{R}{Q} \left(1 + \frac{P p}{R}\right)$$

und demnach die numerische Rechnung mittelst Logarithmen:

$$\begin{aligned} log\ 2 + log\ b - log\ (b - p) + log\ R - log\ Q &= log\ M \\ log\ M + log\ P - log\ R + log\ q &= log\ N \\ \frac{\sigma}{s} &= M + N. \end{aligned}$$

[1]) Poggend. Ann. Bd. XXIX. S. 203.

Dichtigkeitsbestimmungen.

Nach den beiden Methoden, der Gay-Lussac'schen und der Dumas'schen, besonders nach der letztern, ist nun eine grofse Anzahl von Dichtigkeitsbestimmungen der Dämpfe ausgeführt worden, die wir, vereint mit den verhältnissmäfsig wenigen der eigentlichen Gase, in der folgenden Tafel möglichst vollständig zusammengestellt haben.

Zur Erläuterung dieser Tafel diene Folgendes:

Spalte I. nennt die als Dampf oder Gas vorausgesetzten Substanzen in alphabetischer Ordnung. Verschiedene derselben sind unter mehren Namen aufgeführt; eingeklammerte Zahlen neben denselben weisen dann auf die Synonyme hin. Die eingeklammerten Zahlen unter einigen Namen bezeichnen die Zusammensetzung der entsprechenden Substanzen aus zwei anderen; sie sind die Commentare zu den daneben stehenden Formeln in Spalte II.

Die in dieser Spalte genannten Substanzen sind von dreierlei Art:

1) Ganz hypothetisch, solche, die man bisher noch nicht mit Sicherheit hat isoliren können, wie das Fluor, oder die, wie das Acetyl, angenommen werden, um sich die Zusammensetzung anderer Substanzen zu erklären. Diese erkennt man daran, dass in den vier letzten Spalten nichts über sie bemerkt ist; natürlich sind die Angaben in den übrigen Spalten auch nur hypothetisch.

2) Wirklich dargestellt, aber noch nicht in Gasgestalt versetzt und gewägt, entweder, weil dies mit den bis jetzt bekannten Mitteln nicht möglich war, wie bei der Kohle, oder, weil man es bisher unterlassen hat, wie beim Bromwasserstoffäther. Das Kennzeichen dieser ist die Angabe ihres Aggregatzustandes in Spalte IX., bei Leerheit der Spalten VI., VII., VIII.; begreiflicherweise sind die Angaben in den übrigen Spalten ebenfalls hypothetisch.

3) Dargestellt und in Gasgestalt gewägt; bei diesen, der Zahl nach bei weitem überwiegenden, sind alle Spalten ausgefüllt.

Spalte II. giebt die Zusammensetzung der Gase an. In einigen Fällen ist blofs die empirische Formel oder die Summe der Bestandtheile aufgeführt, in anderen die theoretische oder die Art, wie man sich die Elemente geordnet denkt, in noch anderen sowohl jene als diese, und zuweilen die letztere nach zweierlei Ansichten. Die Symbole haben, was die durch sie bezeichneten Elemente betrifft, die gewöhnliche Bedeutung, drücken jedoch nicht Atome, sondern Volume oder Maafse aus. In der Regel ist von jedem Bestandtheil unmittelbar dasjenige Volum angegeben, mit welchem er in Einem Volum der Verbindung enthalten ist. Nur in einigen Fällen, z. B. No. 16 bis 19, sind, um die Analogie in der Zusammensetzung verschiedener Substanzen leichter überblicken zu lassen, die in Einem Volum der Verbindung enthaltenen Volume der Bestandtheile nicht einzeln auf die kleinste Zahl gebracht, sondern ihre Summe durch einen gemeinschaftlichen Bruch multiplicirt. In solchen Fällen ist das Ganze eingeklammert. Die Bedeutung der Formeln kann übrigens keinem Missverständnisse unterliegen. Die Zahlen hinter den Symbolen beziehen sich blofs auf die, denen sie unmittelbar angehängt sind; die vor denselben gelten

für alle folgenden bis zu Ende der Formel oder wenigstens bis zum nächsten Pluszeichen.

Spalte III. zeigt die Verdichtung, ausgedrückt in ganzen Zahlen. Wenn die Formel kein Pluszeichen enthält, so bezieht sich die Verdichtung auf die Summe der letzten Bestandtheile; schliefst sie dagegen ein solches Zeichen ein, so ist mit der Verdichtung die in Bezug auf die näheren Bestandtheile gemeint[1]). In der Regel ist die Verdichtung eine positive; sie kann indess auch eine negative, eine Verdünnung seyn, d. h. die Summe der Volume der Bestandtheile kleiner als das Volum der Verbindung ausfallen. Einen solchen Fall stellt das Quecksilbersulfid (Zinnober) dar.

Spalte IV. sagt, wie viel von dem, was man gewöhnlich ein Atomgewicht nennt, auf ein Volum kommt. Durch die in dieser Spalte stehende ganze oder gebrochene Zahl ist der Werth der Symbole in den Formeln der Spalte II. bestimmt. Die Zahl 1 bei Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff z. B. zeigt an, dass für diese Körper Ein Atom und Ein Volum einerlei sind, mithin die Symbole C, H, O ihre gewöhnliche Bedeutung haben; dagegen sagen die Zahlen 2 beim Phosphor, 3 beim Schwefel, ½ beim Quecksilber, dass die Volume P zwei Mal, S drei Mal und Hg ein halb Mal so schwer als die durch dieselben Symbole bezeichneten Atome sind.

Als Beispiel zum besseren Verständniss des bisher Gesagten diene der Holzgeist No. 149. Die danebenstehende Zahl (196) verweist auf Methyloxydhydrat als Synonym, und die Formel in Spalte II. sagt, dass in Einem Mafs Holzgeistdampf enthalten sind ½ Mafs Kohlengas, 2 Mafs Wasserstoffgas und ½ Mafs Sauerstoffgas, also in Summa 3 Mafs Bestandtheile. Die Summe dieser ist demnach verdichtet im Verhältniss wie 3 : 1, wie Spalte III. näher angiebt. Die zunächst unter dem Worte Holzgeist stehende Zahlenreihe ½ (195) + ½ (277) bedeutet, dass 1 Mafs Holzgeistdampf als bestehend aus ½ Mafs Methyloxyd (No. 195) und ½ Mafs Wasserdampf (No. 277) angesehen werden kann, und diese näheren Bestandtheile, da die Summe ihrer Volume gleich ist Einem Mafse oder gleich dem Volum der Verbindung, sich ohne Verdichtung verbunden haben, wie in der Spalte III. durch das Verhältniss 1 : 1 ausgedrückt ist. Die Formel in Spalte II. sagt dasselbe, sobald man die Bedeutung ihrer Glieder kennt, zeigt aber überdies, wie viel Mafs von den entfernteren Bestandtheilen in jedem Mafse der näheren enthalten sind. Die zweite Zahlenreihe (189) + (277), wie die entsprechende Formel in Spalte II., lehrt, dass sich Ein Mafs Holzgeistdampf auch als zusammengesetzt aus 1 Mafs Methylen und 1 Mafs Wasserdampf betrachten lässt. Nach dieser von den meisten Chemikern jetzt verlassenen Ansicht sind demnach 2 Mafs nähere Bestandtheile in 1 Mafs der Verbindung, und die Verdichtung der Summe dieser Bestandtheile steht also im Verhältniss 2 : 1, wie Spalte III. angiebt. Spalte IV. endlich sagt, dass Ein Mafs Holzgeistdampf Einem Viertel-Atome Holzgeist entspricht.

Spalte V. enthält die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht der Gase, berechnet aus den Atomgewichten. Es sind nämlich die

---

[1]) Als welche indess oft die elementaren Bestandtheile binärer Verbindungen angesehen wurden.

Atomgewichte erstlich dividirt durch 100 und dann multiplicirt mit dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, das der atmosphärischen Luft gleich Eins genommen. Multiplicirt mit 1,299075 geben diese Zahlen das Gewicht von 1 Liter oder 1000 Cubikcentimetern des Gases, bei 0° und 0m,76, in Grammen, ein Gewicht, das bei den meisten Dämpfen natürlich nur ein ideelles ist, da sie bei 0° und 0m,76 selten noch ihre Dampfgestalt behalten können.

Bei diesen Berechnungen sind für das specifische Gewicht des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs diejenigen Angaben zum Grunde gelegt, welche bis zum Jahre 1841 allgemein als richtig anerkannt wurden, nämlich für das

des Sauerstoffs = 1,1026 (nach Berzelius und Dulong A. C. 15; 392),
» Wasserstoffs = 0,0688 » »
» Stickstoffs = 0,0976 » »
» Kohlenstoffs = 0,84279 berechnet aus dem von Berzelius zu 76,438 bestimmten Atomgewichte dieses Stoffs und dem specifischen Gewichte 1,1026 des Sauerstoffs.

Neuere Untersuchungen (deren Resultate in der folgenden Tafel angegeben sind) haben etwas andere Zahlen geliefert und es hätten demgemäfs alle berechneten Resultate entsprechend umgeändert werden müssen. Nichtsdestoweniger haben wir in dieser Beziehung keine Aenderung gemacht, weil (abgesehen von den schon erwähnten Ungewissheiten in Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe überhaupt) die Unterschiede nicht so grofs und die beobachteten Resultate meistens nicht so genau (häufig auch nicht so genau berechnet) sind, dass mit den neuen Angaben ein erheblicher Vortheil, d. h. eine gröfsere Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung, erreicht worden wäre, zumal es jetzt fast mehr als zweifelhaft ist, dass die dieser Vergleichung zum Grunde liegenden Gay-Lussac's Volumentheorie (der gemäfs die Gase und Dämpfe sich bei allen Temperaturen und unter allen Drucken in einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen verbinden sollen) in aller Strenge richtig sey. Bei vorausgesetzter Richtigkeit dieser Theorie sind die in Spalte V. angegebenen berechneten Resultate vollkommen hinreichend, das Volumenverhältniss der Bestandtheile eines zusammengesetzten Dampfes oder Gases und die Verdichtung derselben zu berechnen.

Spalte VI. enthält die beobachtete Dichtigkeit.

Spalte VII. nennt den Beobachter und den Ort, wo seine Wägung beschrieben. Die Abkürzung der Namen hat folgende Bedeutung:

Ber. . . .	Berard	Crk. . .	Cruikshank
Bin. . . .	Bineau	D'Arc. .	F. D'Arcet.
Brz. . . .	Berzelius	H. Dv. .	H. Davy.
Bz. et Dl. .	Berzelius u. Dulong.	J. Dv. .	J. Davy
Bt. et Ar. .	Biot et Arago	Dl. . .	Delalande
Bss. . . .	Boussingault	Dm. .	Dumas
Bns. . . .	Bunsen	Dm. et Plg.	Dumas et. Peligot.
Cah. . . .	Cahours	Dv. . .	Deville
Cln. . . .	Colin	Ettl. . .	Ettling
Crb. . . .	Couërbe	Frd. . .	Faraday

Fhl. . .	Fehling	Mss. . .	Masson
Frm. .	Frémy	Mt. . .	Mitscherlich
Gay. . .	Gay-Lussac	Pr. . .	Piria
Gay. et Thn.	» u. Thénard	Rgn. . .	Regnault
Gh. et Cah.	Gerhardt u. Cahours	H. Rs. .	H. Rose.
Hnr. . .	Henry	Sb. et Cp.	Soubeiran u. Capitaine
Hml. . .	Himly	Sss. . .	Saussure
Jacq. . .	Jacquelain	Thn. . .	Thénard
Kn. . .	Kane	Thms. . .	Thomson
Lb. . .	Liebig	Wlt. . .	Walter
Lb. et Plz.	Liebig u. Pelouze	Wdm. et Sch.	Weidmann u. Schweizer.
Mlg. . .	Malaguti		

Von den Buchstaben hinter den Namen bezeichnen:

A.	Annalen d. Physik.
A. C. . . .	Ann. de chimie et de physique.
A. C. N. . .	Ann. de chim. et de phys. Ser. III.
A. Ch. . . .	Ann. de chimie.
A. P. . . .	Ann. d. Pharmacie.
B. J. . . .	Berzelius Jahresbericht.
B. B. . . .	Bibl. Britann.
C. R. . . .	Comptes rendus hebdom. de l'acad. de Paris.
M. A. . . .	Mém. d'Arcueil.
M. I. . . .	Mém. de l'Institut.
P. T. . . .	Philosoph. Transactions.
R. P. C. . .	Recherch. physico-chimiques.
S. J. . . .	Schweigg. Journ.
T. C. . . .	Dumas, Traité de chimie.

Die Zahlen in dieser Spalte geben Band oder Jahrgang und Seite an.

Spalte VIII. giebt für diejenigen Substanzen, welche für gewöhnlich flüssig sind oder durch zweckmäfsige Anwendung von Druck und Temperatur in den flüssigen Zustand versetzt werden können, den Siedpunkt an, ausgedrückt in Centesimalgraden. Wenn der Barometerstand dabei beobachtet worden, ist er hinter einem Semicolon angegeben, gewöhnlich in Millimetern, bei einigen der permanenteren Gase in Atmosphären (Atm.). Wo diese Angabe fehlt, hat man einen Luftdruck von ungefähr 760 Millimetern vorauszusetzen. Ein Fragezeichen bedeutet, dass der Siedpunkt noch nicht bestimmt worden ist. Der Siedpunkt ist übrigens, wie bekannt, die niedrigste Temperatur, bei welcher die Spannkraft eines Gases dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Unterhalb dieses Punkts und unter einem gröfsern Druck, als bei welchen er bestimmt worden, sind natürlich die specifischen Gewichte in Spalte V. und VI. eingebildete.

Spalte IX. endlich giebt das specifische Gewicht der in Spalte I. aufgeführten Substanzen im flüssigen oder starren Zustande, wenn sie desselben fähig sind, und lehrt, unter welchen Umständen dieselben gasig, flüssig oder starr sind. Ist eine solche in gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck gasförmig, so steht hier das Zeichen ⊙; hat man sie durch Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung des Drucks bereits in den flüssigen Zustand versetzt und zugleich diese Elemente näher bestimmt, so findet man sie durch

den Siedpunkt angegeben. Ist sie dagegen unter den gewöhnlichen Umständen flüssig, so ist dies blofs durch Angabe des specifischen Gewichts der Flüssigkeit, nebst der Temperatur in Centigraden, bei welcher es beobachtet worden, ausgedrückt. Weifs man nur, dass die Flüssigkeit schwerer oder leichter als Wasser ist, so steht 1, . . . oder 0, . . . Ist endlich das specifische Gewicht noch ganz unbekannt, so findet man ein Fragezeichen. Die in gewöhnlicher Temperatur starren Substanzen sind mit * bezeichnet.

Die specifischen Gewichte in dieser Spalte beziehen sich auf das des Wassers gleich Eins. Wollte man sie auf das der Luft, bei 0° und 760 Mm. Druch, beziehen, also auf gleiche Einheit mit denen in Spalte V. und VI., so müsste man sie durch 0,001299075 dividiren. Letztere Zahl ist das specifische Gewicht der Luft, unter genannten Umständen gegen das des Wassers bei + 4°,0 C., dem Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit. Die angeführten specifischen Gewichte der Flüssigkeiten sind indess wohl fast immer gegen Wasser von gleicher Temperatur mit diesen bestimmt worden.

Dividirt man das specifische Gewicht f einer Substanz im flüssigen oder starren Zustande durch ihr specifisches Gewicht g im gasigen Zustande, multiplicirt mit 0,001299075, dem specifischen Gewichte der Luft bei 0° und 0^{m},76 gegen das des Wassers bei 4° C., oder, anders gesagt, berechnet man:

$$\frac{f}{g} \cdot \frac{1000}{1{,}299075},$$

so findet man, wie viel Ein Mafs der Substanz im flüssigen oder starren Zustande, von der Temperatur, bei welcher f bestimmt worden, an Mafsen Gas bei 0° und 0^{m},76 liefern würde.

Für Wasser fände man dadurch:

$$\frac{1{,}000}{0{,}6201} \cdot \frac{1000}{1{,}299075} = 1241{,}4.$$

Wünschte man die Zahl von Mafsen zu kennen, welche die Substanz an Gas von t° und 0^{m},76 liefern würde, so hätte man die Zahl 1,299075 durch $(1 + 0{,}00365\ t)$ zu dividiren.

Für Wasser von 4° C. fände man, wenn z. B. $t = 100°$:

$$\frac{1{,}000}{0{,}6201} \cdot \frac{1000 \times 1{,}365}{1{,}299075} = 1694{,}5.$$

Da ein Kubikcentimeter Wasser von der Temperatur 4° C. ein Gramm wiegt, so sind zugleich 1241,4 und 1694,5 die Mengen der Kubikcentimeter Gas, die, unter den genannten Umständen, von einem Gramm Wasser geliefert werden. Dasselbe gilt für jede andere Substanz, wenn man den ersten Theil der Gleichung durch f, d. h. durch das Gewicht eines Kubikcentimeters der Substanz dividirt. Hierauf beruht das Gay-Lussac'sche Verfahren zur Bestimmung der Dichtigkeit von Dämpfen.

Die Quotienten $\frac{f}{g}$ für verschiedene Substanzen scheinen, wenigstens annähernd, in einfachen Verhältnissen zu stehen, aber es lässt sich bis jezt nur bei wenigen sicher nachweisen.

Von den 57 bis jetzt bekannten elementaren Körpern sind gegenwärtig zehn, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Arsen und Quecksilber, im Gaszustande gewägt worden, und von den sieben letzten kennt man auch die Dichtigkeit im starren oder flüssigen Zustande. Nur bei diesen sieben Elementen lässt sich also das Verhältniss ihrer Volume in beiden Aggregatzuständen nach der angegebenen Methode ohne alle Hypothese, und wenigstens mit Annäherung zur Wahrheit, berechnen. Man findet dadurch Folgendes:

1 Vol. starr. Schwefel	giebt	$\frac{2,09}{6,65}$	. 769,8 =	241,9	Vol. Gas.
1 Vol. » Phosphor.	»	$\frac{1,77}{4,326}$	. 769,8 =	315,0	» »
1 Vol. flüssig. Chlor	»	$\frac{1,33}{2,44}$	. 769,8 =	419,6	» »
1 Vol. » Brom	»	$\frac{2,966}{5,393}$	. 769,8 =	423,4	» »
1 Vol. starr. Jod	»	$\frac{4,95}{8,701}$	. 769,8 =	438,0	» »
1 Vol. » Arsen	»	$\frac{5,76}{10,365}$	. 769,8 =	427,8	» »
1 Vol. flüssig. Quecksilber	»	$\frac{13,56}{6,978}$	. 769,8 =	1496,0	» »

Diese Resultate können nur annähernd seyn, da die spec. Gewichte im Nichtgaszustande, abgesehen von den Beobachtungsfehlern, nicht unter denselben Umständen genommen wurden. Defsungeachtet ist die nahe Gleichheit der Volumenzahl beim Chlor, Brom, Jod, Arsen ein höchst bemerkenswerther Umstand, der es sehr bedauern lässt, dass wir bis jetzt diese Zahl für die übrigen Elemente nicht anders als unter der doppelten Hypothese berechnen können, dass die specifischen *Gewichte* der Gase den jetzt allgemein angenommenen Atomengewichten proportional, und letztere richtig festgesetzt seyen, d. h. nicht etwa ein Multiplum oder Submultiplum von ihnen genommen werden müsse.

Tafel über die Dichtigkeit der Gase und Dämpfe.

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. At. auf 1 Vol.
1. Aceton (129. 186) . . .			
2. Acetyl (25)	C_2H_3	5 : 1	$\frac{1}{2}$
3. Acetylbromid (69) . . .	$\frac{1}{2}C_2H_3 + \frac{1}{2}$ Br	1 : 1	$\frac{1}{4}$
4. Acetylchlorid (90) . . .	$\frac{1}{2}C_2H_3 + \frac{1}{2}$ Cl	1 : 1	$\frac{1}{4}$
5. Acetylhyperchlorid . .	$\frac{1}{2}C_2H_3 + \frac{3}{2}$ Cl	2 : 1	$\frac{1}{4}$
6. » » (17) .	$\frac{1}{2}C_2H_3 + \frac{3}{2}$ Cl	2 : 1	$\frac{1}{4}$
7. Acetyljodid (152) . .	$\frac{1}{2}C_2H_3 + \frac{1}{2}$ J	1 : 1	$\frac{1}{4}$
8. Acetyloxyd	$C_2H_3 + \frac{1}{2}$ O	3 : 2	$\frac{1}{4}$
9. Acetylsäure (130) . . .	$C_2H_3 + \frac{3}{2}$ O	5 : 2	$\frac{1}{2}$
10. Aether (22)	$C_2H_5O_{\frac{1}{2}}$	15 : 2	
2 (123) + (277) . .	2 CH_2 + $HO_{\frac{1}{2}}$	3 : 1	$\frac{1}{2}$
11. Aetherin (123. 210) . .			
12. Aetherol (281. 282) . .			
13. Aethyl	C_2H_5	7 : 1	$\frac{1}{2}$
14. Aethylbromid (72) . . .	$\frac{1}{2}C_2H_5 + \frac{1}{2}$ Br	1 : 1	$\frac{1}{4}$
15. Aethylchlorid (100) . .	$\frac{1}{2}C_2H_5 + \frac{1}{2}$ Cl	1 : 1	
	$(\frac{1}{2}C_2H_5Cl)$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
16. Aethylchloridid. A.[1]) . .	$(\frac{1}{2}C_2H_4Cl_2)$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
17. » » B. (6) .	$(\frac{1}{2}C_2H_3Cl_3)$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
18. » » C. (141).	$(\frac{1}{2}C_2H_2Cl_4)$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
19. » » D. . .	$(\frac{1}{2}C_2HCl_5)$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
20. Aethylcyanid (117) . .	$\frac{1}{2}C_2H_5 + \frac{1}{2}$ Cy	1 : 1	$\frac{1}{4}$
21. Aethyljodid (155) . . .	$\frac{1}{2}C_2H_5 + \frac{1}{2}$ J	1 : 1	$\frac{1}{4}$
22. Aethyloxyd (10) . . .	$C_2H_5 + \frac{1}{2}$ O	3 : 2	$\frac{1}{2}$
23. Aethylsulfid	$C_2H_5 + \frac{1}{6}$ S	7 : 6	$\frac{1}{2}$
24. Aldehyd	$CH_2O_{\frac{1}{2}}$	7 : 2	
$\frac{1}{2}$ (8) + $\frac{1}{2}$ (277) .	$\frac{1}{2}C_2H_3O_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}HO_{\frac{1}{2}}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
25. Aldehyden (2)			
26. Alkarsin (161)			
27. Alkohol	$CH_3O_{\frac{1}{2}}$.	9 : 2	
$\frac{1}{2}$ (22) + $\frac{1}{2}$ (277) .	$\frac{1}{2}C_2H_5O_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}HO_{\frac{1}{2}}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
(123) + (277) . .	$CH_2 + HO_{\frac{1}{2}}$	2 : 1	
28. Ameisenäther	$C_{\frac{3}{2}}H_3O$	11 : 2	
$\frac{1}{2}$ (22) + $\frac{1}{2}$ (29) .	$\frac{1}{2}C_2H_5O_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}CHO_{\frac{3}{2}}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
29. Ameisensäure, wasserfr. (144)	$CHO_{\frac{3}{2}}$	7 : 2	$\frac{1}{2}$
30. Ameisensäure, Hydrat. .	$C_{\frac{1}{2}}HO$	5 : 2	
$\frac{1}{2}$ (29) + $\frac{1}{2}$ (277) .	$\frac{1}{2}CHO_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2}HO_{\frac{1}{2}}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
31. Amilen	C_5H_{10}	15 : 1	$\frac{1}{2}$
32. Amilen, essigsaures . .	2 C_5H_{10} + 2 $C_2H_4O_2$	4 : 1	$\frac{1}{4}$
33. Ammoniak	$\frac{1}{2}N + \frac{3}{2}H$	2 : 1	$\frac{1}{4}$

[1]) Die Substanzen 16 — 19 sind Regnault's Ether mono-, bi-, tri-, quadrichloruré.

Digitized by Google

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobacht.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt C°.	IX. Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
1,89198				
3,64268	3,691	Rgn. A. 37; 86	?	⊙
2,16616	2,116	Rgn. A. 37; 83	— 17	⊙
4,60648	4,697	Rgn. A. C. 69; 154	115	1,422; 17,0
4,60648	4,530	Rgn. A. C. 71; 364	75	1,372; 46,0
5,29655	4,78	Rgn. A. 37; 90	?	?
2,44328				
3,54588				
2,58088	2,586	Gay.A.C. 1; 218 u. 2; 135	35,7; 760	0,7119; 24,8
2,02958				
3,71148			?	?
2,23496	2,219	Thn. M. A. 1; 121	11°	0,874; 5,0
3,42072	3,478	Rgn. A. C. 71; 358	64	1,174; 17,0
4,60649	4,530	Rgn. A. C. 71; 364	75	1,372; 16,0
5,79225	5,799	Rgn. A. C. 71; 366	102	1,530; 17,0
6,97801	6,975	Rgn. A. C. 71; 369	146	1,644
1,92419			82; 787	0,787; 15,0
5,36535	5,4749	Gay. A. C. 2; 218	64,5	1,9206; 22,3
3,13860	3,100	Rgn. A. C. 71; 389	73	0,825; 20
1,53169	1,532	Lb. A. 36; 285	21,8	0,790; 18,0
1,60049	1,6133	Gay.A.C. 1; 218 u. 2; 135	78°,4; 760	0,79235; 17,9
2,57318	2,593	Lb. A. P. 16; 170	53,4; 750	0,912
2,56549				
1,59279	1,5	Bin. A. C. 68; 420	100; 761	1,2353
4,90195	5,061	Cah. A. C. 70; 95	160	0, ...
4,53396	4,458	Cah. A. C. 75; 199	125	0, . . .
0,59120	0,5967	Bt. u. Ar. M. I. 1806. 320	0; 5 Atm.	⊙

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. At. auf 1 Vol.
34. Amm. chlorwasserstoffs. .	$\frac{1}{2}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{2}Cl\frac{1}{2}H\frac{1}{2}$	1 : 1	$\frac{1}{8}$
35. Amm. cyanwasserstoffs. .	$\frac{1}{2}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{2}Cy\frac{1}{2}H\frac{1}{2}$	1 : 1	$\frac{1}{8}$
36. Amm. kohlens. neutr. . .	$\frac{2}{3}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{3}C\frac{1}{2}O$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
37. Amm. schwefelwasserst. saur.	$\frac{1}{2}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{2}HS\frac{1}{6}$	1 : 1	$\frac{1}{8}$
38. Amm.schwefelwasserst.neutr.	$\frac{2}{3}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{3}HS\frac{1}{6}$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
39. Amm. tellurwasserst. . .	$\frac{1}{2}N\frac{1}{2}H\frac{3}{2} + \frac{1}{2}HT\frac{1}{2}$	1 : 1	$\frac{1}{8}$
40. Amyl.	$C\frac{5}{2}H\frac{11}{2}$	8 : 1	$\frac{1}{4}$
41. Amyloxyd	$C\frac{5}{2}H\frac{11}{2}O\frac{1}{4}$	33 : 4	$\frac{1}{4}$
42. Amyloxydhydrat (145) .	$C\frac{5}{2}H\frac{11}{2}O\frac{1}{4} + \frac{1}{2}HO\frac{1}{2}$	3 : 2	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$ (31) + (277) .	$\frac{1}{2}C_5H_{10} + HO\frac{1}{2}$	3 : 2	
43. Amyljodid	$C\frac{5}{2}H\frac{11}{2}J\frac{1}{2}$	17 : 2	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$ (31) + (154) . .	$\frac{1}{2}C_5H_{10} + H\frac{1}{2}J\frac{1}{2}$	3 : 2	
44. Antimon	Sb		2
45. Antimonchlorür . . .	$\frac{1}{4}$ Sb + $\frac{6}{4}$ Cl	7 : 4	$\frac{1}{4}$
46. Antimonwasserstoff . .	$\frac{1}{4}$ Sb + $\frac{6}{4}$ H	7 : 4	$\frac{1}{4}$
47. Arsen	As		2
48. Arsenchlorür	$\frac{1}{4}$ As + $\frac{6}{4}$ Cl	7 : 4	$\frac{1}{4}$
49. Arsenige Säure	As + 3 O	4 : 1	1
50. Arsenjodür	$\frac{1}{4}$ As + $\frac{6}{4}$ J	7 : 4	$\frac{1}{4}$
51. Arsenwasserstoff . . .	$\frac{1}{4}$ As + $\frac{6}{4}$ H	7 : 4	$\frac{1}{4}$
52. Atmosphärische Luft . .			
53. Benzin	C_3H_3	6 : 1	$\frac{1}{4}$
54. Benzoëäther	$C\frac{3}{2}H_5O$	21 : 2	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$ (22) + $\frac{1}{2}$ (55) .	$\frac{1}{2}C_2H_5O\frac{1}{2} + \frac{1}{2}C_7H_5O\frac{3}{2}$	1 : 1	
55. Benzoësäure, wasserfr. .	$C_7H_5O\frac{3}{2}$	27 : 2	$\frac{1}{2}$
56. Benzoësäure, krystall. . .	$\frac{1}{2}C_7H_5O\frac{3}{2} + \frac{1}{2}HO\frac{1}{2}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
(53) + (171) . . .	$C_3H_3 + C\frac{1}{2}O$	2 : 1	
57. Benzoën	$\frac{1}{2}C_7H_8$	15 : 2	$\frac{1}{4}$
58. Bergamottöl	C_5H_8	13 : 1	$\frac{1}{2}$
59. Bernsteinäther	$C_4H_7O_2$	13 : 1	$\frac{1}{2}$
(22) + (60) . . .	$C_2H_5O\frac{1}{2} + C_2H_2O\frac{3}{2}$	2 : 1	
60. Bernsteinsäure, wasserfr.	$C_2H_2O\frac{3}{2}$	11 : 2	$\frac{1}{2}$
61. Bicarburet (272) . . .	C_3H_3	6 : 1	$\frac{1}{8}$
62. Bor	B		1
63. Borchlorid	$\frac{1}{4}$ B + $\frac{6}{4}$ Cl	7 : 4	$\frac{1}{8}$
64. Borfluorid	$\frac{1}{4}$ B + $\frac{6}{4}$ F	7 : 4	$\frac{1}{8}$
65. Brenzschleimäther . . .	$C\frac{7}{2}H\frac{8}{2}O\frac{3}{2}$	9 : 1	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$ (22) + $\frac{1}{2}$ (66) .	$\frac{1}{2}C_2H_5O\frac{1}{2} + \frac{1}{2}C_5H_3O\frac{3}{2}$	1 : 1	
66. Brenzschleimsäure . . .	$C_5H_3O\frac{3}{2}$	21 : 2	$\frac{1}{2}$
67. Brom	Br		1
68. Bromätherin (124) . . .			
69. Bromaldehyden (3). . .			
70. Bromoform (138) . . .			
71. Bromwasserstoff . . .	$\frac{1}{2}$ H + $\frac{1}{2}$ Br	1 : 1	$\frac{1}{2}$
72. Bromwasserstoffäther (14)	$CH_2 + H\frac{1}{2}B\frac{1}{2}$	2 : 1	$\frac{1}{4}$

Digitized by Google

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobachtet.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt. C°.	IX. Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
0,92288	0,89	Bin. A. C. 68; 440		*
0,76749	0,8021	Bin. A. C. 70; 263		*
0,90213	0,8992	H. Rs. A. 46; 363		*
0,88451	0,9011	Bin. A. C. 68; 436		*
0,78674	0,7848?	Bin. A. C. 70; 262		*
2,54105		Bin. A. C. 68; 438		*
2,48537				
2,76102				
3,07107	3,147	Dm. A. 34; 338. Cah. A. C. 70; 83	132,0;760	0,8184; 15
6,83594	6,675	Cah. A. C. 70; 97	120; 760	1, ...
17,78388				* 6,70
8,10647	7,8	Mt. A. 29; 226		*
4,54917				⊙
10,36536	10,65	Mt. A. 29; 218		* 5,76
6,25183	6,3006	Dm. A. 9; 316	132	1, ...
13,67316	13,85	Mt. A. 29; 222		* 3,70; 4
15,64300	16,1	Mt. A. 29; 222		*
2,69454	2,695	Dm. A. 9; 312		⊙
1,00000	1,000			⊙
2,73477	2,77	Mt. A. 29; 234	86	0,85
5,23915	5,409	Dm. A. 12; 444	209	1,0539; 10,0
7,89743				
4,25877	4,27	Mt. A. 29; 235	245	* 0,657
3,22496	3,260	Dv. A. C. N. III. 168	108	0,87; 18
4,76435	4,69	Sb. et Cap. A. P. 34; 321	195	0,850
6,05796	6,22	D'Arc. A. 36, 85	214	1,036; 15
3,47708				
2,73477	2,752	Frd. A. 5; 309	85,5	0,85; 15
1,59934				* 1, ...
4,03532	3,942	Dm. A. 9; 429		⊙
2,30824	2,3124	Dm. A. 9; 432		⊙
4,87886	4,859	Mlg. A. C. 64; 281	209; 756	*
7,17685				
5,39337	5,54	Mt. A. 29; 217	47	2,966
2,73109				⊙
3,71148			?	?

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. Atomvol.
73. Brom-Phosphor-Wasserst. (229)	$\frac{1}{2}H^{6}/_{4}P^{1}/_{4} + \frac{1}{2}H^{1}/_{2}Br^{1}/_{2}$	1 ; 1	1/8
74. Camphen (Camphogen) .	C_5H_7	12 : 1	1/4
75. Campher	$C_5H_8O^{1}/_{2}$	27 : 2	1/8
76. Campholen	$C^{5}/_{2}H_8$	25 : 2	1/4
77. Campholsäure	$\frac{1}{4}[C_{20}H_{34}O_3 + 2\,HO^{1}/_{2}]$	3 : 1	1/4
78. Camphon (Camphen)			
79. Caoutchin	C_5H_8	13 ; 1	1/2
80. Carven	C_5H_8	13 : 1	1/2
81. Cedernöl	$C_8H_{13}O^{1}/_{2}$	43 : 2	1/4
82. Cedren	$C_{32}H_{48}$	80 : 1	1/4
83. Ceten	C_8H_{16}	24 : 1	1/4
84. Cetyl	$C_{16}H_{33}$	49 : 1	1/2
85. Chlor	Cl		1
86. Chloräthereal	$C_2H_4ClO^{1}/_{2}$	15 : 2	1/2
87. Chlorätherin (125) . .			
88. Chloral	$CH^{1}/_{2}Cl^{3}/_{2}O^{1}/_{2}$	7 : 2	1/4
89. Chloralhydrat	$\frac{1}{2}CH^{1}/_{2}Cl^{3}/_{2}O^{1}/_{2} + \frac{1}{2}HO^{1}/_{2}$	1 : 1	1/4
	$\frac{1}{4}CHCl^{3}/_{2} + \frac{1}{4}CHO^{3}/_{4}$	1 : 2	
90. Chloraldehyden (4) . .			
91. Chlorbenzid	$C_3H^{3}/_{2}Cl^{3}/_{2}$	15 : 2	1/4
92. Chlorkohlensäure . . .	$CClO^{3}/_{2}$	7 : 2	1/2
93. Chlorkohlensäureäther . ½ (22) + ½ (92) .	$C^{3}/_{2}H^{5}/_{2}Cl^{1}/_{2}O$	11 : 2	1/4
	$\frac{1}{2}C_2H_5O^{1}/_{2} + \frac{1}{2}CClO^{3}/_{2}$	1 : 1	
94. Chlorkohlenstoff (167. 168. 169)			
95. Chloroform (142)			
96. Chloroxyd	$Cl + \frac{1}{2}O$?	3 : 2	1/2
	$\frac{1}{2}Cl + O$?	3 : 2	1/4
97. Chlorschwefelsäure . .	$S^{1}/_{6}OCl$	13 : 6	1/2
(254) + (85) . . .	$S^{1}/_{6}O + Cl$	1 : 1	
98. Chlorwasserstoff . . .	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}Cl$	1 : 1	1/2
99. » wasserhalt.	$\frac{1}{9}H^{1}/_{2}Cl^{1}/_{2} + \frac{8}{9}HO^{1}/_{2}$	1 : 1	1/36
100. Chlorwasserstoffäther (15)	$CH_2 + H^{1}/_{2}Cl^{1}/_{2}$	2 : 1	1/4
101. Chlor-Phosphor-Wasserstoff (230)	$\frac{1}{2}H^{6}/_{4}P^{1}/_{4} + \frac{1}{2}H^{1}/_{2}Cl^{1}/_{2}$	1 : 1	1/8
102. Chrom	Cr		1
103. Chromoxychlorid . . .	$Cr^{1}/_{2}OCl$	5 : 2	1/2
104. Cinnamen	C_4H_4	8 : 1	1/4
105. Citren	C_5H_8	13 : 1	1/2
106. Citrilen (Citronyl) . . .	C_5H_8	13 : 1	1/2

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobachtet.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt. C°.	IX. Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
1,95784		Bin. A. C. 68; 430	30 ?	*
4,69555	4,78	Dl. A. C. N. I.; 369	175	0,860; 13
5,31565	5,468 5,337	Dm. A. 26; 532 Dm. T. C. V. 63	204	* 0,9857
4,34295	4,353	Dl. A. C. N. I.; 126	135	. , . . .
5,93575	6,058	Dl. A. C. N. I.; 124	250	*
4,76435	4,461	Hml.(deCaoutchouk p.61)	171,5 .	0,842; 15
4,76435	5,175	E. et M. J. 24; 257	173	
8,18802	8,4	Wlt. A. C. N. I.; 500	282	*
7,56792	7,9	Wlt. A. C. N. I.; 502	248	0,984; 15
7,84312	8,007	Dm. et Plg. A. C. 62; 10	275	0, . . . ?
15,75504				
2,44033	2,47	Gay.etThn.R.P.C.2; 125	15,5; 4 At.	⊙
4,95241	4,93	D'Arc. A. C. 66; 108	180	1, . . . ?
5,08899	5,05	Dm. A. 31; 660	94	1,502; 18
2,85454	2,76	Dm. A. 31; 662		*
6,29206	6,37	Mt. A. 35; 374	210	1,457; 7,0
4,93702				
3,75895	3,823	Dm. A. 31; 644	94; 773	1,133; 15
2,99163	2,27	H. Dv. (Element p. 213)	10; 40At.	⊙
2,32276		Gay. A. C. I; 218		
4,65195	4,665	Rgn.A.C.69; 174(71;445)	77,0	1,659; 20
1,25456	1,2474	Bt. et Ar. M. I. 1806. 320	10; 40At.	⊙
0,69060		Bin. A. C. 68; 422	110	1, . . .
2,23495	2,219	Thn. M. A. I.; 121	11	0,874; 5,0
1,21958		Bin. A. C. 70; 431		⊙ ?
3,87916				* 5,19 ?
5,48251	5,9 5,5	Wlt. A. 43; 159 Dm. A. C. 68; 427	118; 760	1,71; 21
3,64636	3,55	Gh. et Cah. A. C. N. I.; 97	140	. , . . .
4,76435	4,891 4,73	Cah. A. C. 70; 103 Sb. et Cap. A. P. 34; 318	165 165	0,8569; 15 0,847
4,76435	5,08	Sb. et. Cap. A. P. 34; 319	168—175	0,88

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. Atauf1Vol.
107. Citronenöl	C_5H_8	13 : 1	1/2
108. Colophen	$C_{10}H_{16}$	26 : 1	1/2
109. Cumen	1/2 (C_9H_{12})	21 : 2	1/4
110. Cuminol	$C_5H_6O_{1/2}$	23 : 2	1/4
111. Cumins. Aether . . .	$C_6H_8O_1$	20 : 1	1/4
112. Cyan	C + N	2 : 1	1
113. Cyanbromür	1/2 CN + 1/2 Br	1 : 1	1/2
114. Cyanchlorür	1/2 CN + 1/2 Cl	1 : 1	1/2
115. » starres . . .	3/2 CN + 3/2 Cl	3 : 1	3/2
116. Cyanwasserstoff . . .	1/2 Cn + 1/2 H	1 : 1	1/2
117. Cyanwasserstoffäther (20)			
118. Cymen	C_5H_7	12 : 1	1/4
119. Ditetryl (232)			
120. Dumasin	$C_5H_8O_{1/2}$	27 : 2	1/2
121. Elaën (*Elaène*)	C_4H_8	12 : 1	1/4
122. Elaldehyd (3 × 24) . .	$C_3H_6O_{3/2}$	21 : 2	1/4
123. Elayl (11. 210) . . .	CH_2	3 : 2	1/4
124. Elaylbromid (68) . . .	CH_2 + Br	2 : 1	1/4
(3) + (71)	$CH_{3/2}Br_{1/2}$ + $H_{1/2}Br_{1/2}$	2 : 1	
125. Elaylchlorid (87. 147) .	CH_2 + Cl	2 : 1	1/4
(4) + (98)	$CH_{3/2}Cl_{1/2}$ + $H_{1/2}Cl_{1/2}$	2 : 1	
126. Elaylchlorid B. . . .	CH_2 + Cl	2 : 1	1/4
127. Elayljodid (151) . . .	CH_2 + J	2 : 1	1/4
(7) + (154) . . .	$CH_{3/2}J_{1/2}$ + $H_{1/2}J_{1/2}$	2 : 1	
128. Essigäther	C_2H_3O	7 : 1	1/4
1/2 (22) + 1/2 (130) .	$1/2C_2H_5O_{1/2}$ + $1/2C_2H_3O_{1/2}$	1 : 1	
129. Essiggeist (186) . . .	$C_{5/2}H_{6/2}O_{1/2}$	5 : 1	1/4
130. Essigsäure, wasserfr. (9).	$C_2H_3O_{3/2}$	13 : 2	1/2
(2) + 3/2 (249) . .	C_2H_3 + $O_{3/2}$	2 : 1	
131. Essigsäure, Hydrat . .	$2/3C_2H_3O_{3/2}$ + 2/3 $HO_{1/2}$	4 : 3	1/3
132. Fluor	F		1
133. Fluorwasserstoff . . .	1/2 H + 1/2 F	1 : 1	1/2
134. Formal ?	(1/3 $C_4H_{10}O_3$)	17 : 3	
135. Formomethylal . . .	(1/3 $C_4H_{10}O_3$)	17 : 3	1/6
136. Formosal (Xylit ?) . .	(1/3 $C_4H_{10}O_2$)	16 : 3	
137. Formyl	CH	2 : 1	1/2
138. Formylhyperbromid (70)	1/2 CH + 3/2 Br	2 : 1	1/4
139. Formylchlorid	CH + Cl	2 : 1	1/2
140. Formylhyperchlorür . .	CH + 2 Cl	3 : 1	1/2
141. » (18) .	CH + 2 Cl	3 : 1	1/2
142. Formylhyperchlorid (95)	1/2 CH + 3/2 Cl	2 : 1	1/4
143. Formylhyperjodid (153) .	1/2 CH + 3/2 J	2 : 1	1/4

Digitized by Google

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobachtet.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt C°.	IX. Gewöhnlicher Zustand. Spec. Gew.
4,76435	4,84	Sb. et Cap. A. P. 34; 318	165	0,844
9,52870	11,13	Dv. A. C. 75; 68	310 — 15	0,94 ; 9
4,20535	3,96	Gh. et. Cah. A. C. N. I. 89	144	. , . . .
5,17805	5,24	Gh. et. Cah. A. C. N. I. 67	220	. , . . .
6,70974	6,65	Gh. et Cah. A. C. N. I. 79	240	0, . . .
1,81879	1,8064	Gay. A. Cah. 95; 177	7; 3,6 At.	⊙
3,60608		Bin. A. C. 68; 426		*
2,12956		Gay. A. Ch. 95; 210		⊙
6,38868	6,35	Bin. A. C. 68; 425		*
0,94379	0,9476	Gay. A. Ch. 95; 150		⊙
4,69555	4,64	Gh. et Cah. A. C. N. I. 104	165	. , . . .
5,31565	5,204	Kn. A. 44; 496	120	0, . . .
3,92156	4,071	Frm. A. C. 65; 145	110	0, . . .
4,59507	4,5157	Fhl. A. P. 27; 321	94	0, . . .
0,98039	0,9852	Sss. A. Ch. 78; 63		⊙
6,37376	6,485	Rgn. A. 37; 85	129,5;762	2,164 ; 21
3,42072	3,478	Rgn. A. 37; 79	82,5;756	1,256 ; 12
3,42072	3,478	Rgn. A. C. 71; 358	64	1,174 ; 17
9,68150		Rgn. A. 37; 88		*
3,06338	3,067	Dm. A. 12; 444	74 ; 760	0,866 ; 7
2,02189	2,019	Dm. A. 26; 191	55,6	0,7921
3,54588				
2,77732	2,74	Dm. (Concours. etc. p. 34)	120	1,063 ; 17
1,28894				
0,67887				
2,45565	2,408	Kn. A. P. 19; 177	38	
2,45565	2,51	Dm. (Concours etc. p. 34)	42 ; 761	0,8551
2,08812	1,824	Kn. A. P. 19; 181		
0,91159				
8,54585		Dm. A. 31; 654		2,10
3,35192	3,321	Rgn. A. C. 69; 156	35 — 40	1,250 ; 15
5,79225	5,767	Rgn. A. C. 69; 163	135	1,576 ; 19
5,79225	5,799	Rgn. A. C. 71; 366	102	1,530 ; 17
4,11629	4,199	Dm. A. 31; 653	60,8	1,480 ; 18
	4,192	Lb. A. P. 16; 171		*
13,50746		Dm. A. 31; 655		

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. Atmosph. Vol.
144. Formylsäure (29) . .	$CH + \frac{3}{2} O$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
145. Fuselöl der Kartoffeln (42)			
146. Fuselöl (212) . . .			
147. Holländ. Flüssigkeit (87. 125)			
148. Holzäther (195) . . .	$CH_3O\frac{1}{2}$	9 ; 2	$\frac{1}{2}$
2 (189) + (277) . .	$2\,C\frac{1}{2}H + HO\frac{1}{2}$	3 : 1	
149. Holzgeist (196) . . .	$C\frac{1}{2}H_2O\frac{1}{2}$	3 : 1	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$ (195) + $\frac{1}{2}$ (277)	$\frac{1}{2}CH_3O\frac{1}{2} + \frac{1}{2}HO\frac{1}{2}$	1 : 1	
(189) + (277) . .	$C\frac{1}{2}H + HO\frac{1}{2}$	2 : 1	
150. Jod	J		1
151. Jodätherin (127) . . .			
152. Jodaldehyden (7) . . .			
153. Jodoform (143) . . .			
154. Jodwasserstoff	$\frac{1}{2}\,H + \frac{1}{2}\,J$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
155. Jodwasserstoffäther (21).	$CH_2 + J\frac{1}{2}H\frac{1}{2}$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
156. Jod-Phosphor-Wasserstoff	$\frac{1}{2}H\frac{6}{4}P\frac{1}{4} + \frac{1}{2}J\frac{1}{2}H\frac{1}{2}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
157. Kakodyl	$C_2H_6As\frac{1}{2}$	17 : 2	$\frac{1}{2}$
158. Kakodylchlorür . . .	$\frac{1}{2}\,C_2H_6As\frac{1}{2} + \frac{1}{2}Cl$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
159. » basisches	$\frac{3}{4}$K. chlor. + $\frac{1}{4}$K. ox.	1 : 1	$\frac{1}{4}$
160. Kakodylcyanür. . . .	$\frac{1}{2}\,C_2H_6As\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,Cy$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
161. Kakodyloxyd (Alkarsin) .	$C_2H_6As\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,O$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
162. Kakodylsulfür	$C_2H_6As\frac{1}{2} + S\frac{1}{6}$	7 : 6	$\frac{1}{2}$
163. Kiesel	Si		1
164. Kieselchlorid	$\frac{1}{3}\,Si + 2\,Cl$	7 : 3	$\frac{1}{3}$
165. Kieselfluorid	$\frac{1}{3}\,Si + 2\,F$	7 : 3	$\frac{1}{3}$
166. Kohle	C		1
167. Kohlenchlorid (94) . .	CCl_2	3 : 1	1
168. Kohlenhyperchlorür . .	CCl_3	4 : 1	1
169. Kohlenhyperchlorid . .	$C\frac{1}{2}Cl_2$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
170. Kohlenoxyd	$\frac{1}{2}\,C + \frac{1}{2}\,O$	1 : 1	$\frac{1}{2}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit. berechnet.	Dichtigkeit. beobachtet.	Beobachter.	Siedpunkt. C°.	Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
2,56549				
1,60050	1,624	Dm. A. 36; 100		⊙
1,11030	1,120	Dm. A. 36; 92	66,5; 761	0,798 ; 20
8,70111	8,716	Dm. A. 9; 301	175—180	* 4,95
4,38496	4,346	Gay. A. Ch. 91; 16		⊙
5,36535	5,4749	Gay. A. C. I.; 218	64,5	1,9206; 22,3
2,78478		Bin. A. C. 68; 429		*
7,28106	7,101	Bns. A. P. 42; 32	170	. , . . .
4,86068	4,56	Bns. A. P. 37; 33	100	1, . . .
5,60362	5,46	Bns. A. P. 37; 52	109	
4,54992	4,63	Bns. A. P. 37; 20	140	*
7,83246	7,555	Bns. A. P. 37; 12	150	1,462; 15
8,39008	7,72	Bns. A. P. 37; 21	100+x	. , . . .
3,05949				*
5,90049	5,939	Dm. A. 9; 416	100—x	1, . . .
3,59771	3,600	Dm. A. 9; 419		⊙
0,84279 [1])				* 3,52
5,72345	5,82	Rgn. A. C. 70; 106	120 (77)	1,553
8,16378	8,157	Rgn. A. C. 69; 166	182	* 2,0
5,30205	5,330	Rgn. A. C. 71; 384	78	1,599
0,97270	0,96779	Wrede B. J. XXII. 72		
	0,9678	Crk. Gilb. A. 9; 116		⊙

[1]) Die (hypothetische) Dichtigkeit des Kohlenstoffs hängt natürlich davon ab, ob man das Atomgewicht des Kohlenstoffs mit Liebig und Redtenbacher = 75,84, mit Berzelius (als Mittel der Resultate aus Wrede's Wägungen des Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases) = 75,12, mit Mitscherlich = 75,1 oder mit Dumas = 75,0 setzt, und das specifische Gewicht des Sauerstoffs mit Dumas = 1,1057, mit Saussure = 1,1056 oder mit Wrede = 1,1052. So wird sie unter andern:

0,75 X 1,1057 = 0,82928
0,7512 X 1,1052 = 0,83023
0,7584 X 1,1052 = 0,83817

Das Mittel davon ist 0,83256. Wir haben, aus den S. 474 angegebenen Gründen, zu den Berechnungen die alte Zahl 0,84279 beibehalten.

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. At. auf 1 Vol.
171. Kohlensäure	$C^1/_2 O$	3 : 2	1/2
172. Kohlensäureäther . . .	$C^3/_2 H^{10}/_2 O^3/_2$	9 : 1	1/2
(22) + (171) . . .	$C_2H_5O^1/_2 + C^1/_2O$	2 : 1	1/2
173. Kohlensulfid (253) . .	$^3/_6$ C + $^2/_6$ S	5 : 6	1/2
174. Kohlenwasserstoff			
175. *A*.	C_2H_4	6 : 1	
176. *B*.	$C^3/_2H_4$	13 : 2	
177. *C*.	C_3H_4	7 : 1	
178. *D*.	$C^7/_2H_4$	15 : 2	
179. *E*.	C_4H_4	8 : 1	
180. *F*.	($^1/_5$ $C_{14}H_{22}$)	36 : 5	
181. Menthen	C_5H_9	14 : 1	1/4
182. Mercaptan	$CH_3S^1/_6$	25 : 6	
1/2 (23) + 1/2 (256) .	1/2 $C_2H_5S^1/_6$ + 1/2 $HS^1/_6$	1 : 1	1/4
(123) + (256) . .	$CH_2 + HS^1/_6$	2 : 1	
183. Mesiten	C_2H_4O	7 : 1	1/3
	$^2/_3 CH_3O^1/_2 + ^2/_3 C_2H_3O$	4 : 3	
184. Mesityl	C_3H_5	8 : 1	1/2
185. Mesityloxyd	$C_3H_5O^1/_2$	17 : 2	1/2
186. Mesityloxydhydrat (128)	1/2 $C_3H_5O^1/_2$ + 1/2 $HO^1/_2$	1 : 1	1/4
(187) + (277) . .	$C_3H_4 + HO^1/_2$	3 : 2	
187. Mesitylen	C_3H_4	7 : 1	1/2
188. Methylal	$C^3/_2H_4O$	13 : 2	1/4
189. Methylen	$C^1/_2H$	3 : 2	1/4
190. Methylenchlorid . . .	$C^1/_2HCl$	5 : 2	1/4
191. Methyl	CH_3	4 : 1	1/2
192. Methylchlorid	1/2 CH_3 + 1/2 Cl	1 : 1	1/4
193. Methylfluorid	1/2 CH_3 + 1/2 F	1 : 1	1/4
194. Methyljodid	1/2 CH_3 + 1/2 J	1 : 1	1/4
195. Methyloxyd (148). . .	CH_3 + 1/2 O	3 : 2	1/2
196. Methyloxydhydrat (149)			
197. M. ameisensaur. . . .	$1/2 CH_3O^1/_2 + 1/2 CHO^3/_2$	1 : 1	1/4

Digitized by Google

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobacht.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt. C°.	IX. Gewöhnlicher Zustand. Spec. Gew.
1,52400	1,5245 1,5201	Bz. et Dl. A. C. 15; 393 Wrede, Berz. J. XXII. 72[1])	0; 36 At.	⊙
4,10488	4,243	Ettl. A. 39; 160	125	0, . . . ?
2,63945	2,6447 2,668	Gay. A. C. I.; 218 u. 2; 135 Crb. A. C. 61; 232	46,6	1,269 : 15,1
1,96078	2,000	Crb. A. C. 69; 193	25—30?	0, . . . ?
2,38218	2,354	Crb. A. C. 69; 194	50	0,709 ; 14
2,80358	2,802	Crb. A. C. 69; 195	80—85	0,8022
3,22498	3,340	Crb. A. C. 69; 197	100	0,821
3,64638	3,765	Crb. A. C. 69; 199	135—140	0,835
2,66253	2,637	Crb. A. C. 69; 201	65—70	0,7524
4,83315	4,94	Wlt. A. 52; 338	163; 760	0,851; 21
2,15822	2,201 2,188	Lb. A. P. 16; 171 Rgn. A. C. 71; 391	61—63 (758)	0,842; 15
3,06338	2,873	Wdm. et Sch. 43; 618	63	0,808
2,87237				
3,42367		Kn. A. 44; 476	120	0, . . . ?
2,02189	2,019	Dm. A. 26; 191	56,6	0,7921
2,80357	2,914	Cah. A. C. 70; 103	135,5	0, . . .
2,64199	2,625	Mlg. A. C. 70; 395	42,0; 761,5	0,8551
0,49020				
2,93053	3,012	Rgn. A. C. 71; 379	30,5	1,344; 18
1,04919				
1,74476	1,731	Dm. A. 36; 103		⊙
1,16907	1,186	Dm A 36; 138 u. A C 61; 194		⊙
4,87515	4,883	Dm. A. 36; 105	40—50	2,237; 22
1,60050	1,624	Dm. A. 36; 100		⊙
2,08300	2,084	Dm. A. 36; 119		0, . . .

[1]) Wrede, dessen Beobachtungen bis jetzt nur durch eine kurze Notiz in Berzelius' Jahresbericht bekannt gemacht worden, hat zugleich gefunden, dass die Dichtigkeit der Kohlensäure (d. h., wie hier immer, die Dichtigkeit derselben gegen die der atmosphärischen Luft unter gleichen Umständen) sich ändert mit Druck und Temperatur. Für einen andern als den Normalwerth des Drucks und der Temperatur ist die Dichtigkeit der Kohlensäure

$$= 1{,}5201 \left(\frac{1 + 0{,}0049 \cdot p}{1 + \alpha t} \right)$$

und zwar, wenn bei den Berechnungen der Rudberg'sche Ausdehnungscoëfficient der Luft zum Grunde liegt. Nimmt man statt dessen den von Regnault und Magnus gefundenen Coëfficienten, so wird sie

$$= 1{,}52037 \left(\frac{1 + 0{,}0049 \cdot p}{1 + \alpha t} \right)$$

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. Atauf1 Vol.
198. M. benzoësaur. . . .	$\frac{1}{2}CH_3O^{1}/_{2} + \frac{1}{2}C_7H_5O^{3}/_{2}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
199. M. essigsaur.	$\frac{1}{2}CH_3O^{1}/_{2} + \frac{1}{2}C_2H_3O^{3}/_{2}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
200. M. salpeters.	$\frac{1}{2}\ CH_3O^{1}/_{2} + \frac{1}{2}\ NO^{5}/_{2}$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
201. M. schwefels.	$CH_3O^{1}/_{2} + S^{1}/_{6}O^{9}/_{6}$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
202. Methyloxydid *A* [1]) . .	$CH_2ClO^{1}/_{2}$	9 : 2	$\frac{1}{2}$
203. Methyloxydid *B* . . .	$CHCl_2O^{1}/_{2}$	9 : 2	$\frac{1}{2}$
204. Methyloxydid *C* . . .	$C^{1}/_{2}Cl^{3}/_{2}O^{1}/_{4}$	9 : 4	$\frac{1}{4}$
205. Methylsulfid	$CH_3S^{1}/_{6}$	25 : 6	$\frac{1}{2}$
206. Naphtha	C_3H_5	8 : 1	
207. Naphthalin	C_5H_4	9 : 1	$\frac{1}{4}$
208. Nelkensäure	$C_5H_6O^{5}/_{4}$	49 : 4	$\frac{1}{4}$
209. Nitrobenzid	$C^{6}/_{2}H^{5}/_{2}N^{1}/_{2}O$	7 : 1	$\frac{1}{4}$
210. Oelbildend. Gas (11. 123)			
211. Oleën (*Oléène*). . . .	C_3H_6	9 : 1	$\frac{1}{4}$
212. Oenanthäther	$C_9H_{18}O^{3}/_{2}$	57 : 2	$\frac{1}{2}$
(22) + (213) . . .	$C_2H_5O^{1}/_{2} + C_7H_{13}O$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
213. Oenanthsäure	$C_7H_{13}O$	21 : 1	$\frac{1}{2}$
214. Oenol (1. 129. 186) . .			
215. Oenyl (184)			
216. Orcin	$C^{18}/_{4}H^{20}/_{4}O^{5}/_{4}$	43 : 4	$\frac{1}{4}$
217. Oxaläther	$C_3H_5O_2$	10 : 1	$\frac{1}{2}$
(22) + (218) . . .	$C_2H_5O^{1}/_{2} + CO^{3}/_{2}$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
218. Oxalsäure	$CO^{3}/_{4}$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
219. Paranaphthalin . . .	$(^{3}/_{2}C_5H_4)$	27 : 2	$\frac{1}{4}$
220. Paraffin	$C_{10}H_{21}$	31 : 1	$\frac{1}{4}$
221. Petrolen.	$C_{10}H_{16}$	16 : 1	
222. Pfeffermünzstearopten .	$C_5H_{10}O^{1}/_{2}$	31 : 2	$\frac{1}{4}$
(181) + (277) . .	$C_5H_9 + HO^{1}/_{2}$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
223. Pfefferöl	C_5H_8	13 : 1	$\frac{1}{2}$
224. Phosgengas	$C^{1}/_{2}O^{1}/_{2}Cl$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
225. Phosphor	P		2
226. Phosphorchlorid . . .	$^{1}/_{6}$ P + $^{10}/_{6}$ Cl	11 : 6	$\frac{1}{6}$
227. Phosphorchlorür . . .	$^{1}/_{4}$ P + $^{6}/_{4}$ Cl	7 : 4	$\frac{1}{4}$
228. Phosphorwasserstoff . .	$^{1}/_{4}$ P + $^{6}/_{4}$ H	7 : 4	$\frac{1}{4}$
229. Ph. bromwasserst. (73) .			
230. Ph. chlorwasserst. (101).			
231. Ph. jodwasserstoffs. (156)			
232. Quadricarburet (119) .	C_2H_4	6 : 1	

[1]) Nro. 202 — 204 sind Regnault's Éther méthylique mono-, bi-, trichloruré.

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit. berechnet.	Dichtigkeit. beobachtet.	Beobachter.	Siedpunkt. C°.	Gewöhnlicher Zustand. Spec. Gew.
4,74896	4,717	Dm. A. 36; 120	198,5	1,1; 17
2,57319	2,563	Dm. A. 36; 117	58; 762	0,919; 22
2,66650	2,640	Dm. A. 36; 114	66	1,182; 22
4,36343	4,565	Dm. A. 36; 108	188 , 761	1,324; 22
3,97202	3,909	Rgn. A. C. 71; 400	105	1,315; 20
6,34355	6,367	Rgn. A. C. 71; 402	130 ?	1,606; 20
4,35754	4,670	Rgn. A. C. 71; 403	100	1,594
2,15822	2,115	Rgn. A. C. 71; 392	41	0,845; 21
2,87237	2,833	Sss. A. C. 4; 315	85,5	0,758; 19
4,48915	4,528	Dm. A. 26; 518	212	* 1,048
6,00500	6,4	Dm. (Concours p. 50)	153	
4,29097	4,40	Mt. A. 31; 627	213	1,209; 15
2,94117	2,875	Frm. A. C. 65; 142	55	0, . . .
10,47741	10,508	Lb. et Plz. A. 41; 575	225—230 (749)	0,862
7,89653				
5,51480	5,7	Dm. (Concours p. 59)		*
5,07757	5,087	Dm. A. 12; 444	183—184	1,093; 7,5
1,49669				*
6,73372	6,741	Dm. A. 26; 525	300	*
9,87270	10—11,8	Lewy. A. C. N. V. 398.		*
9,52870	9,415	Bss. A. C. 64; 146	280	0,891; 21
5,45325	5,62	Wlt. A. 52; 336	213,5;760	*
4,76435	4,73	Sb. et Cp. A. P. 34; 326	167,5	0,864
3,41302		J. Dv. P. T. 1812. 150		⊙
4,32562	4,58	Mt. A. 29; 218	290	* 1,77
	4,388	Dm. A. 25; 399		
4,78815	4,85	Mt. A. 29; 221		*
4,74190	4,875	Dm. A. 9; 307	78	1, . . .
1,18460	1,147	H. Rs. A. 24; 121		⊙
1,96078	1,9264	Frd. A. 5; 316	— 17,8	⊙

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensetzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV. At. auf 1 Vol.
233. Quecksilber	Hg		½
234. Quecksilberbromid . .	Hg + Br	2 : 1	½
235. Quecksilberbromür . .	Hg + ½ Br	3 : 2	¼
236. Quecksilberchlorid . .	Hg + Cl	2 : 1	½
237. Quecksilberchlorür . .	Hg + ½ Cl	3 : 2	¼
238. Quecksilberjodid . .	Hg + J	2 : 1	½
239. Quecksilbersulfid (289) .	6/9 Hg + 1/9 S	7 : 9	⅓
240. Retinnaphtha	$C^{7}/_{2}H_4$	15 : 2	¼
241. Retinöl	C_8H_8	16 : 1	¼
242. Retinyl	$C^{9}/_{2}H_6$	21 : 2	¼
243. Salicyl	$C_7H_5O_2$	14 : 1	¼
244. Salicylhydrür	½ $C_7H_5O_2$ + ½ H	1 : 1	¼
245. Salmiak (32)			
246. Salpeteräther	$CH^{5}/_{2}ON^{1}/_{2}$	5 : 1	¼
	½ $C_2H_5O^{1}/_{2}$ + ½ $NO^{3}/_{2}$	1 : 1	¼
247. Salpetersäure, salpetrige (261) + ½ (249) .	½ N + O	3 : 2	¼
	$N^{1}/_{2}O^{1}/_{2}$ + ½ O	3 : 2	¼
248. Salpetersäure, wasserhaltige	2/5 $N^{2}/_{4}O^{5}/_{4}$ + 4/5 $HO^{1}/_{2}$	6 : 5	1/10
249. Sauerstoff	O		1
250. Schwefel	S		3
251. Schwefelchlorid, schwefels.	$S_{0,2}Cl_{0,6}O_{1,5}$	23 : 10	1/10
	1/5 $S^{1}/_{6}Cl^{10}/_{6}$ + $S^{1}/_{6}O^{9}/_{6}$	6 : 5	1/10
252. Schwefelchlorür . . .	⅓ S + Cl	4 : 3	1
253. Schwefelkohlenstoff (173)			
254. Schweflige Säure . . .	1/6 S + O	7 : 6	½
255. Schwefelsäure	1/6 S + 9/6 O	5 : 3	½
256. Schwefelwasserstoff . .	1/6 S + H	7 : 6	½
257. Selen.	Se		1
258. Selenige Säure. . . .	½ Se + O	3 : 2	½
259. Selenwasserstoff . . .	½ S + H	3 : 2	½
260. Stickstoff	N		1
261. Stickstoffoxyd	½ N + ½ O	1 : 1	¼
262. Stickstoffoxydul . . .	N + ½ O	3 : 2	½
263. Suberon	$C_4H_7O^{1}/_{2}$	23 : 2	½
264. Sumpfgas	½ C + 2 H	5 : 2	⅛
265. Tellur	Te		1
266. Tellurwasserstoff . .	$T^{1}/_{2}H$	3 : 2	½

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit. berechnet.	beobachtet.	Beobachter.	Siedpunkt. C°.	Gewöhnlicher Zustand. Spec. Gew.
6,97848	7,03 6,976	Mt. A. 29; 219 Dm. A. 9; 306	360	13,557; 17
12,37185	12,16	Mt. A. 29; 224		*
9,67516	10,11	Mt. A. 29; 224		*
9,41881	9,8	Mt. A. 29; 223		*
8,19864	8,35	Mt. A. 29; 223		*
15,67959	16,2	Mt. A. 29; 224		*
5,39167	5,95	Mt. A. 29; 225		*
3,22496	3,23	Wlt. A. 44; 90	108; 760	0,86
7,29272	7,11	Wlt. A. 44; 101	238	0,9
4,20536	4,244	Wlt. A. 44; 97	150	0,87
8,44873				
4,25876	4,276	Pr. A. C. 69; 292	196,5;760	1,1731; 13,5
2,60539	2,626	Dm. A. 12; 443	21; 758	0,886; 4
1,59060	1,715	Mt. A. 29; 220	28	1,42
1,24258	1,273	Bin. A. C. 68; 418	?	1, . . .
	1,1057 1,1056 1,1052	Dm. u. Stass. A. C. N. I. Sss. A. Ch. 71; 260 Wrede [1]		⊙
6,65415	6,90 6,551	Mt. A. 29; 217 Dm. A. 26; 559	400 ?	* 2,087
4.44890	4,481	H. Rs. A. 46; 171	145	1, . . .
4,65838	4,70	Dm. A. C. 49; 204	138	1,687
2,21162	2,247	Brz. S. J. 23; 116	— 10	⊙ (1,42)
2,76292	3,01	Mt. A. 29; 220		* 1,95; 13
1,17782	1,1912	Gay. u. Thn. R. P. C. 1; 191		⊙
5,45326				*
3,82923	4,03	Mt. A. 29; 226		*
2,79543		Bin. A. C. 68; 424		⊙
	0,972	Dm. A. C. N. III; 277		⊙
1,03930	1,0388	Ber. A. C. I.; 218		⊙
1,52730	1,5204	Cn. A. C. I.; 218		⊙
4,40406	4,392	Bss. C. R. 2; 78	186	?
0,55900	0,555	Ths. B. B. 55; 123		⊙
8,84419				*
4,49089		Bin. A. C. 68; 424		⊙

[1] Berzelius' Jahresbericht XXII. 37.

I. Namen der Dämpfe und Gase.	II. Zusammensstzung. Volume in Einem Vol.	III. Verdichtung.	IV At. auf 1 Vol.
267. Tereben	C_5H_8	13 : 1	1/4
268. Terebilen	C_5H_8	13 : 1	1/4
269. Terpenthinöl	5 C + 8 H	13 : 1	1/4
270. Titan	Ti		1
271. Titanchlorür	1/2 Ti + 2 Cl	5 : 2	1/2
272. Triyl (61)			
273. Urethan	$C^3/_2H^7/_2N^1/_2O$	13 : 2	1/4
(93) + (33) — (98)	$C^3/_2H^5/_2Cl^1/_2O+H^3/_2N^1/_2 - H^1/_2Cl^1/_2$	1 : 1	1/4
274. Valerianäther	$C^5/_2H_7O$	23 : 2	1/2
1/2 (22) + 1/2 (275)	$1/2C_2H_3O^1/_2+1/2C_5H_9O^3/_2$	1 : 1	1/2
275. Valeriansäure	$1/4(C_{10}H_{18}O_3 + 2HO^1/_2)$	3 : 4	1/4
276. Wachholderöl	C_5H_8	13 : 1	1/2
277. Wasser	H + 1/2 O	3 : 2	1/2
278. Wasserstoff	H		1
279. Wismuth	Bi		1
280. Wismuthchlorid	3/4 Bi + 6/4 Cl	9 : 4	3/4
281. Weinöl *A*	C_4H_8	12 : 1	
282. Weinöl *B*	$C_{10}H_{16}$	16 : 1	
283. Xanthil	$C_4H_{10}O_3$	17 : 1	1/2
284. Xanthin	$CHOS^1/_3$	10 : 3	1/2
285. Xylit	$C^3/_2H_3O^5/_8$	1 : 1	
	$1/2CH_3O^1/_2 + 1/2C_2H_3O^3/_4$		
286. Xylitnaphtha	$C_3H_6O^3/_4$	39 : 4	
	$CH_3O^1/_2+C_2H_3O^1/_4$	2 : 1	
287. Zinn	Sn		1
288. Zinnchlorid	1/2 Sn + 2 Cl	5 : 2	1/2
289. Zinnober (239)			

V. Dichtigkeit. berechnet.	VI. Dichtigkeit. beobachtet.	VII. Beobachter.	VIII. Siedpunkt. C°.	IX. Gewöhnlicher Zustand. Spec. Gew.
4,76435	4,812	Dv. A. C. 75; 41	135	0,863; 8
4,76435	4,767	Dv. A. C. 75: 75		0,843; 21
4,76435	4,765	Dm. A. 26; 535	156	0,86; 22
3,34844				*
6,55488	6,836	Dm. A. 9; 438	135; 763	1, . . .
3,09558	3,14	Dm. A. 31; 647	180	*
4,53397	4,558	Otto A. P. 27; 225	133.5	0,894; 13
3,55357	3,67	Dm. u. Stass. A. C. 73; 133	175	0,937; 10
4,76435	4,84	Sb. u. Cap. A. P. 34; 325	155—63	0,847
0,62010	0,6235	Gay. A. C. 2; 135	100	1,000
	0,0691	Dm. A. 57; 150[1])		⊙
9,77915				*
10,99486	11,16	Jacq. A. C. 66; 131		*
3,92156	3,965	Mss. A. C. 69; 256	100 — x	0, . .
9,52870	9,476	Rgn. A. C. 71; 413	285	0,897; 17
3,68348	3,564	Crb. A. P. 40; 293	130	0,894
4,232?	?	Crb. A. P. 40; 299		⊙
2,15971	2,177	Wdm. u. Sch. A. 49; 156	61,5	0,816
3,76812	3,94	Wdm. u. Sch. A. 49; 399	110	0, . . .
8,10735				*
8,93433	9,1997	Dm. A. 9; 435	120; 767	2,25?

[1]) Nicht unmittelbar gewägt, sondern berechnet aus dessen Analyse des Wassers, der gemäfs dasselbe, dem Gewichte nach, genau aus 8 Sauerstoff und 1 Wasser besteht.

P.

Dampfbad s. **Bad** Thl. I. S. 654.

Dampfel, an einigen Orten Süddeutschlands auch **Mirschel**, heifst in der Brotbäckerei die Masse, welche aus einem kleinen Theil des zum Verbacken bestimmten Mehls, aus dem Gährungsmittel (Hefe oder Sauerteig) und aus einer kleinen Portion lauwarmem Wasser, in einer Ecke des Backtrogs (der Backmulde) oder besser in einem besondern Kübel angesetzt, und zur Einleitung der Gährung einige Stunden in der Wärme stehen gelassen wird, nach welcher Zeit man mit einer neuen Portion Mehl dieselbe anfrischt (s. übrigens **Einteigung**, Art. **Brot**).

B – y.

Dampfkugel s. **Aeolipile** Thl. I. S. 96.

Daphnin. Zusammensetzung: unbekannt. — **Vauquelin**[1]) entdeckte in der Rinde von *Daphne alpina* eine scharfe, in Wasser lösliche, flüchtige Materie, welche **Berzelius** mit dem Namen **Daphnin** belegte und von welcher es ungewiss ist, ob sie die Eigenschaften einer Pflanzenbase besitzt. 1822 untersuchten C. G. **Gmelin** und **Baer**[2]) die Rinde von *Daphne mezereum* und fanden darin einen krystallisirbaren Körper, welcher ebenfalls obigen Namen erhielt. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf die letztere Substanz. — Man erhält das Daphnin, indem das weingeistige Extract der Rinde von *Daphne mezereum* und *alpina* mit Wasser erschöpft und der Auszug mit Bleiessig gefällt wird. Man zersetzt den ausgewaschenen, in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockniss und behandelt mit absolutem Weingeist, aus welchem beim Verdunsten Daphnin krystallisirt, während in der braunen Mutterlauge Aepfelsäure (?) und gelbfärbende Materie zurückbleiben. Das mit kaltem, absolutem Weingeist gewaschene Daphnin lässt man nochmals aus seiner Lösung in Wasser krystallisiren.

Das Daphnin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, dünnen, büschelförmig vereinigten Säulen, von mäfsig bitterem, etwas herbem Geschmack, und besitzt weder saure, noch alkalische Reaction. Es ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Von Alkalien wird es gelb gefärbt. Metalloxyde fällen die wässrige Auflösung desselben nicht und von Salpetersäure wird es in Kleesäure zersetzt. Beim Erhitzen und Verbrennen entwickelt es saure und stechende Dämpfe. *S.*

Dapicho, auch **Zapis**, wird das gegrabene Caoutschuk genannt, welches in Südamerika an den Wurzeln von *Siphonia elastica* und anderen lactescirenden Bäumen vorkommt. Es sind schmutzig weifse, elastische Massen, die über Flammenfeuer geschwärzt und zu Stöpseln verwendet werden. *Wl.*

Darmsaft nennt man das flüssige Absonderungsproduct der Drüsen, welche sich auf der innern Oberfläche des Darmcanals befinden. Die chemische Zusammensetzung dieses Saftes ist aber sehr schwer zu bestimmen, da es kaum möglich ist, ihn rein zu erhalten, denn bei gesunden Thieren und Menschen sind ihm stets Theile der genossenen Speisen und andere Absonderungsflüssigkeiten, wie Galle und Magensaft beigemischt; untersucht man aber den Darm von Thieren, welche lange gehungert haben, so ist zu fürchten, dass auch der Darmsaft pathologische

[1]) Ann. de Chim. T. LXXXIV. S. 143. [2]) Schweigger's Journ. Bd. XXXV. S. 1.

Veränderungen erlitten hat. Das Wenige, was sich aus den bisherigen Untersuchungen mit Sicherheit schliefsen lässt, ist Folgendes:

Die schleimige Flüssigkeit, welche der obere Theil des Dünndarmes enthält, reagirt sauer: diese Reaction wird aber immer schwächer, je weiter nach unten man prüft; am Ende des Dünndarmes erscheint die Flüssigkeit neutral. Im Blinddarm wird sie wieder deutlich sauer, im Mastdarm dagegen abermals neutral, oder selbst alkalisch. Bei langem Fasten verschwindet die saure Reaction des Darminhaltes fast ganz, auch in den Zwischenzeiten der Verdauung, wo der Darm leer erscheint, nimmt sie sehr ab. Die freie Säure scheint hauptsächlich aus Milch- und Buttersäure zu bestehen. Bei pflanzenfressenden Thieren ist die saure Absonderung mehr auf die dem Magen näher liegenden Darmtheile beschränkt, während sie bei fleischfressenden sich weiter nach unten erstreckt. Bei jenen scheint auch im Darme noch Pepsin abgesondert zu werden, das sich bei den letzteren nur im Magensafte findet. Nach langem Fasten, oder bei ungenügender, stickstofffreier Nahrung kommt in der Darmflüssigkeit auch Albumin vor; dies ist jedoch wahrscheinlich pathologisch. Vergl. noch den Art. Verdauung. *VI.*

Darmsteine s. Concretionen. Thl. II. S. 347.

Darren I. Das Trocknen des zur Bierbereitung dienenden, gekeimten Getreides unter Anwendung künstlicher Wärme; daher Darre, die hierfür geeignete Vorrichtung (s. Malz). *S.*

Darren II. Ein Hüttenprocess, welcher die möglichst vollständige Aussaigerung von silberhaltigem Schwarzkupfer bezweckt, welches zur Ausscheidung des Silbers mit Blei zusammengeschmolzen war. Daher man

Darrlinge die Kupfermassen nennt, welche durch das Darren möglichst von Blei befreit sind, von welchem sie jedoch noch 9 bis 17 Proc. enthalten können (s. Kupfer, Gewinnung desselben u. Saigern). *S.*

Darrmalz. Wird zur Bierbereitung gekeimtes Getreide durch eine 50° — 53° übersteigende Wärme getrocknet, so heifst es Darrmalz, während dasselbe an der Luft und bei niederer Temperatur getrocknet Luftmalz genannt wird. Letzteres hat eine hellgelbe, ersteres eine dunklere Farbe (s. Malz). *S.*

Dassipifs (Dasjespifs). Eine Substanz, die am Cap der guten Hoffnung gesammelt und für ein Excrement des Klippendachses (*Hyrax capensis*) gehalten wird. Kommt theils frisch, als weiche, schwärzlichbraune Masse vor, theils trocken, von unebenem Bruch mit dunkleren und helleren Flecken, zum Theil harzglänzend und mit fremden Substanzen untermengt. Ausgezeichnet ist dieselbe wegen ihres durchdringenden, dem kanadischen Biebergeil ähnlichen Geruches. Sie wird im Weinaufguss etc. vorzüglich gegen hysterische Beschwerden gebraucht. Schrader untersuchte dieselbe, jedoch ohne einen wohlcharakterisirten Stoff darin aufzufinden (s. *Berl. Jahrb. f. d. Pharm.* 1818. *S.* 41 und John, chem. Schr. 6., 171). *S.*

Datiscagelb. In den Blättern und jungen Stengeln des Bastardhanfs (*Datisca cannabina*) enthalten. Um es darzustellen, versetzt man die Abkochung mit Bleizuckerlösung, wodurch ein schleimiger, nur wenig Farbstoff enthaltender Niederschlag entsteht, der abfiltrirt wird. Die Flüssigkeit wird mit Kali versetzt und durch Bleizuckerlösung vollstän-

dig gefällt. Es entsteht ein schön gelber Niederschlag, aus dem man durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure den reinen Farbstoff abscheidet. Er löst sich leicht in dem Wasser und wird daraus beim Verdunsten als blass gelbbraune, durchscheinende Masse erhalten; seine Lösung wird durch Alkalien dunkler, durch Säuren blässer gefärbt, durch Alaun lebhaft gelb, durch Eisenvitriol dunkelbraun, alauntes Zeug erhält dadurch eine dauerhaft gelbe Farbe. Salpetersaures Quecksilberoxydul, aber nicht Bleizucker, wird durch die reine Lösung des Farbstoffs gefällt (Braconnot, *Ann. de Chim. et de Phys. III.* 277).
V.

Datiscin wird das Stärkemehl des Bastardhanfs (*Datisca cannabina*) genannt. Es ist identisch mit dem aus der Alantwurzel erhaltenen, dem Inulin (s. d. Art.). *V.*

Datolith. Ein durch Form und Mischung gleich ausgezeichnetes Mineral. Sein Krystallsystem ist das 2- und 1gliedrige; und herrschend in der Ausbildung der Krystalle ist eine Säule von $77\frac{1}{2}^0$ und $102\frac{1}{2}^0$, deren Seitenflächen ein wiewohl nicht vollkommener blättriger Bruch entspricht. Der Datolith steht in der Härte zwischen Apatit und Feldspath, und sein specifisches Gewicht variirt von 2,9 bis 3,4. Vorherrschende Farben sind weifs und grünlich weifs. Hauptfundorte sind Arendal in Norwegen, wo er auf einem Magneteisensteinlager im Gneis, und Andreasberg am Harz, wo er auf Gängen im Grünstein vorkommt.

Beim Erhitzen giebt er Wasser; vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einem dichten klaren Glase, und färbt dabei die Flamme grün. Von starken Säuren wird er zerlegt, wobei sich Kieselsäure in Gallertform abscheidet. Er enthält aufserdem Kalkerde und Borsäure, und es kann seine Zusammensetzung durch $2\,(3\,CaO\,.\,SiO_3) + (3\,BO_3\,.\,2\,SiO_3) + 3$ aq. oder $3\,CaO\,.\,BO_3 + 3\,CaO\,.\,4\,SiO_3 + 3$ aq. bezeichnet werden. *R.*

Datteln, Dactyli sind die Früchte der Dattelpalme (*Phoenix dactylifera*), die in den heifsen Climaten, namentlich in Nordafrika und einem grofsen Theile Asiens wild wächst und im südlichen Europa häufig cultivirt wird. Sie machen für die Bewohner jener Gegenden ein wichtiges Nahrungsmittel aus, und dienen zur Bereitung eines geistigen Getränks, des sogenannten Dattel- oder Palmweins. Man sammelt sie meistens kurz vor der Reife und setzt sie dann der Sonne aus, wodurch sie Haltbarkeit gewinnen und ihr ursprünglich herber Geschmack süfs und angenehm wird. Die alexandrinischen Datteln sind ihres wohlschmeckenden Fleisches wegen vorzugsweise geschätzt. Nach Bonastre enthält der fleischige Theil der Datteln krystallisirbaren Zucker. H. Reinsch fand diesen nicht, dagegen 58 Proc. Schleimzucker, ferner Pectin, Gummi, Pflanzenschleim, Eiweifs und Spuren von fettem Oel, Wachs und Gerbsäure. Die Dattelkerne enthalten nach ihm 7 Proc. Gerbsäure, die Eisensalze grün färbt, aufserdem Gummi, Pflanzenschleim, Eiweifs, und 0,8 fettes Oel, welches aus einem gelben, starren Fett und einem liquiden schwer verseifbaren Oel besteht. Indessen enthalten die Kerne vielleicht mehr fettes Oel, indem Reinsch zum Ausziehen desselben 7,5 procentigen Weingeist, nicht Aether anwandte (*Buchn. Repert. Bd. XXI*).
Schn.

Datura Stramonium, Stechapfel, zur Familie der Solaneen gehörig. In der Medizin wird das getrocknete Kraut dieser Pflanze und die Samen angewandt, am meisten die eingedickten Extracte. Nach einer Analyse von Romnitz enthalten die frischen Blätter grünes Satzmehl 0,64, Pflanzeneiweifs 0,15, Harz 0,12, Extractivstoff 0,60, Gummi 0,58, schwer lösliche Erdsalze 0,23, Pflanzenfaser 5,15, Wasser 91,25. — Die Samen hat Brandes untersucht, er fand darin Blattgrün, Oel, Wachs, Harz, Extractivstoff, Zucker, Gummi, stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Materie, Pflanzenschleim, Eiweifs, Extractabsatz und Pflanzenfaser, nebst äpfelsauren und phosphorsauren Salzen. Aufserdem glaubte er darin ein Pflanzenalkali gefunden zu haben, aber später zeigte es sich, dass es phosphorsaure Talkerde war, was er für eine organische Basis gehalten hatte. Erst Geiger und Hesse stellten das reine Alkaloid, das Daturin, dar.

Die Wirkung dieser Pflanze ist der der meisten Solaneen ähnlich, narkotisch. Legal empfiehlt die Blätter anstatt Tabak zu rauchen, einen Scrupel bis eine Drachme mit Tabak vermischt gegen nervöses Asthma. *V.*

Daturasäure. Peschiér glaubte in dem Kraute und den Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium*) eine eigenthümliche Säure gefunden zu haben und belegte sie mit diesem Namen. Sie krystallisirt in Rhomboëdern, ihre Natronsalze ebenfalls. Kalk, Mangan, Eisen und Kupfer werden dadurch nicht gefällt, wohl aber die löslichen Silber-, Blei- und Quecksilbersalze. Mit Baryt soll sie unlösliche basische Salze bilden. Lindbergton und Brandes fanden nur Aepfelsäure in dem Stechapfel und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die sogenannte Daturasäure nichts anderes ist. *V.*

Daturin. Vegetabilische Salzbase, enthalten im Stechapfel (*Datura Stramonium*). Entdeckt von Geiger und Hesse. Zusammensetzung: unbekannt.

Das Daturin stellt man am vortheilhaftesten aus den Stechapfelsamen dar. Sie werden zerstofsen, und mit starkem Alkohol, dem etwa $^1/_{50}$ seines Gewichts Schwefelsäure zugesetzt worden, in der Wärme extrahirt. Der Auszug wird mit pulverförmigem Kalkhydrat in einigem Ueberschuss vermischt, und damit unter öfterm Umschütteln einige Stunden stehen gelassen; dann wird er von dem Bodensatz abfiltrirt, und mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt. Der sich ausscheidende Gyps wird abfiltrirt, und die Flüssigkeit in gelinder Wärme destillirt, bis der gröfste Theil des Alkohols übergegangen ist, worauf man die rückständige Flüssigkeit mit etwas Wasser vermischt und den letzten Antheil des Alkohols durch Verdunsten entfernt. Sie wird hierauf von einem darauf schwimmenden Oel getrennt und mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht, den man durch Pressen zwischen Löschpapier möglichst von der anhängenden Lauge befreit, und dann mit wasserfreiem Alkohol auszieht. Von dem Auszug wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die schwefelsaure Lösung wird mit ihrem gleichen Gewichte Alkohol gemischt und mit gereinigter thierischer Kohle behandelt, bis sie ihre Farbe verloren hat; dann wird sie filtrirt, durch Destillation wiederum vom Alkohol befreit und der Rückstand mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali versetzt. Das

dadurch ausgeschiedene Daturin wird zwischen Papier ausgepresst, getrocknet und in seinem 4 bis 5fachen Gewichte wasserfreien Alkohols aufgelöst; die Lösung wird nöthigenfalls filtrirt, dann mit Wasser vermischt, bis sie trübe zu werden anfängt, und endlich in sehr gelinder Wärme in einer flachen Schale verdunstet, worauf das Daturin sich in Krystallen ausscheidet.

So erhalten, bildet das Daturin schöne farblose, stark glänzende, zu Büscheln vereinigte Prismen. Aus seinen wässrigen Salzlösungen durch Alkalien gefällt, erscheint es als flockiger Niederschlag, der allmälig zähe wird und sich zu wachsähnlichen Klumpen zusammenballt. Im reinen Zustande ist es geruchlos; das nicht ganz reine riecht unangenehm narkotisch. Sein Geschmack ist bitter, scharf und tabakähnlich. Es reagirt stark alkalisch und erhält sich an der Luft unverändert. In siedendem Wasser schmilzt es zu einem ölartigen, farblosen Liquidum, welches auf dem Wasser schwimmt. Bei vorsichtig gesteigerter Temperatur verflüchtigt es sich fast ohne Zersetzung in weifsen, fast geruchlosen Nebeln; bei raschem Erhitzen wird es gänzlich zerstört, und wenn die Luft dabei Zutritt hat, so entzündet es sich und verbrennt mit heller, stark rufsender Flamme. Es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 280, bei Siedhitze 72 Thle. Wasser zur Lösung. Die heifs gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne etwas abzusetzen, und lässt beim Verdunsten das Daturin als eine firnissähnliche Masse zurück, in welcher sich an der Luft nach und nach Krystalle bilden. Es löst sich in ungefähr 3 Thln. kalten Alkohols, nach dessen Verdunstung es als eine glasähnliche Masse zurückbleibt. Von Aether bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur gegen 21 Thle. zur Lösung und hinterbleibt beim Verdunsten derselben als eine durchscheinende Masse, die sich nach und nach in Krystalle verwandelt. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird das Daturin ohne Färbung aufgelöst. Von kaustischen Alkalien wird es in der Wärme zersetzt, wobei es sich braun färbt. Seine wässrige Lösung giebt mit Jodtinctur einen kermesbraunen Niederschlag, und wird durch Goldchlorid und durch Galläpfeltinctur weifs gefällt; durch Platinchlorid wird sie nicht getrübt.

Das Daturin äufsert sehr giftige Wirkungen. In einer Gabe von $\frac{1}{8}$ Gran tödtet es einen Sperling innerhalb weniger Stunden. Es ist ferner ausgezeichnet durch seine Wirkung auf die Pupille, die es, selbst in sehr geringer Menge ins Auge gebracht, stark und lange anhaltend erweitert. *Schn.*

Daturinsalze. Sie sind im Allgemeinen neutral, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie schmecken bitter und scharf und wirken giftig. Ihre wässrigen Lösungen zeigen dieselben Reactionen wie die Lösung des Daturins in Wasser. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in zarten sternförmig vereinigten Nadeln oder in atlasglänzenden Prismen, und ist luftbeständig. Im Uebrigen sind die Salze einzeln nicht näher untersucht. *Schn.*

Daucus Carota. Der ausgepresste Saft der allgemein bekannten Möhren, der durch Cultur fleischig gewordenen Wurzeln von *Daucus Carota*, hat einen süfslich herben Geschmack und aromatischen Geruch und reagirt schwach sauer. Er enthält nach Wackenroder Rohrzucker und unkrystallisirbaren Zucker (die 94 Proc. vom Gewicht des zum Extract verdunsteten Saftes ausmachen), Pflanzeneiweifs, eine

kleberartige, aber in Alkohol nicht auflösliche Substanz, Carotin (0,34 Proc. vom Gewicht des Extracts), eine geringe Menge fettes und ätherisches Oel, sauren äpfelsauren Kalk und andere Salze und suspendirtes Amylum in geringer Quantität. Durch Destillation der frischen Wurzeln mit Wasser erhält man 0,011 Proc. vom Gewicht derselben eines farblosen, stark riechenden und schmeckenden ätherischen Oels von 0,886 specif. Gew. bei + 12°. Die ausgepresste Wurzelmasse enthält nach Vauquelin eine beträchtliche Quantität Pectin. Beim Einäschern der Möhren bleiben die gewöhnlichen Aschenbestandtheile zurück.

Der zur Syrupdicke verdunstete Möhrensaft wird unter dem Namen *Succus* oder *Roob dauci* in der Arzeneikunde als Anthelminticum angewendet. Nach Wackenroder's Meinung wird seine Wirksamkeit hauptsächlich durch das Carotin in Verbindung mit dem ätherischen Oel bedingt.

Nach einer zuerst von Laugier gemachten Beobachtung erleidet der ausgepresste Möhrensaft bei längerm Stehen eine Veränderung, bei welcher sich, wie es scheint, aus dem in ihm enthaltenen Zucker, Mannazucker bildet, der in dem frischen Safte nicht gefunden wird. Vauquelin und Wackenroder haben diese Angabe bestätigt. Behandelt man den frischen durch Kochen geklärten und verdunsteten Saft mit Weingeist, so lässt dieser nach Vauquelin's Angabe einen Antheil ungelöst, und die davon abfiltrirte und vom Weingeist befreiete Flüssigkeit geht nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Hefe leicht in weinige Gährung über und giebt beim Verdunsten keine Spur von Mannazucker. Lässt man dagegen den geklärten Saft ohne vorhergehende Behandlung mit Weingeist an der Luft stehen, so nimmt er einen Essiggeruch und eine schleimige Consistenz an, und verändert sich dann selbst bei längerm Stehen nicht weiter. Alkohol, dem so veränderten Saft zugesetzt, bewirkt einen Niederschlag und die davon getrennte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Mannazucker. Die durch den Weingeist aus dem frischen Saft ausgeschiedene Materie, von der nach Vauquelin's Meinung die Bildung des Mannazuckers abhängt, besteht aus einem stickstoffhaltigen, in schwachem Weingeist löslichen Körper, und einer pectinartigen Substanz, die nicht in reinem Wasser, wohl aber in dem zuckerhaltigen Saft sich auflöst. Bei Anwendung von überwinterten Möhren erhielt Vauquelin zuweilen auch aus dem frischen Saft beim Verdunsten Mannazucker (*Ann. de Chim. et de Phys.* 41 und *Geiger's Magaz.* 1831, Febr.).

Die Blätter von *Daucus Carota* enthalten nach Sprengel: eine freie Säure, Gummi, viel Eiweifs, Gerbsäure, ein ätherisches Oel von brennendem Geschmack, Harz, Wachs, viele Salze und Blattgrün. Die Samen geben nach Raybaud ungefähr 0,05 Proc. ihres Gewichts ätherisches Oel. *Schn.*

Davidsonit. Dies in Schottland aufgefundene Mineral, worin man das Oxyd eines neuen Metalls, des Doniums, gefunden haben wollte, hat sich bei genauerer Prüfung als ein Beryll erwiesen. *R.*

Davyn. Ein am Vesuv vorgekommenes Fossil aus dem Geschlechte der Zeolithe, welches wahrscheinlich zum Nephelin gerechnet werden muss. *R.*

Davy's Sicherheitslampe (*Safety-Lamp, Lampe de Sûreté*), eine im Jahre 1816, in Folge trefflicher Untersuchungen über die Flamme, von Humphry Davy erfundene Vorrichtung, um die in Steinkohlengruben arbeitenden Bergleute vor den Gefahren der Explosionen zu schützen, die aus den daselbst sich entwickelnden brennbaren Gasen (Kohlenwasserstoffgasen, schlagende Wetter genannt) entspringen, sobald sie der Luft in etwas reichlicher Menge beigemengt sind, und eine Lampe von gewöhnlicher Einrichtung in ihre Nähe gebracht wird. Solche gefährliche Gruben hatte man bis dahin entweder ganz verlassen müssen, oder nicht anders als mit sehr unzulänglichen Hülfsmitteln bebauen können. So unter anderen hatte man, um sich Licht zu verschaffen, ein Stahlrad schnell an einem Feuerstein reiben lassen, oder auch wohl vorgeschlagen, eine grofse Laterne durch einen langen Schlauch mittelst Pumpen stets mit frischer Luft zu versorgen. Die Davy'sche Lampe, die dem Zwecke bei weitem besser entspricht, indem sie viel mehr Licht als das erste Mittel, und bedeutend gröfsere Sicherheit als das zweite gewährt, beruht auf der von ihrem Urheber entdeckten Thatsache, dass Drahtgeflechte, bei hinreichender Enge ihrer Maschen, die Flamme der in Gruben vorkommenden Gase vollständig absperren. Lässt man z. B. ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und atmosphärischer Luft aus einem Gefäfse mit Hahn gegen ein solches in einigen Abstand gehaltenes Gewebe strömen und zündet das Gemenge dies- oder jenseits desselben an, so pflanzt sich die Flamme nicht von der einen Seite auf die andere fort, sondern bleibt wie abgeschnitten durch das Geflechte, selbst wenn dieses im Fortgange des Versuchs sich bis zum Glühen erhitzen sollte. Geflechte aus Messing- oder Kupferdraht eignen sich am besten hierzu, weniger die aus Eisendraht, weil sie mit der Zeit durchbrennen. Sie müssen wenigstens 20, besser 30 Maschen auf den Zoll, d. h. 400 bis 900 Maschen auf den Quadratzoll enthalten und aus Draht von 0,015 bis 0,025 Zoll Dicke angefertigt seyn. Nach der Angabe von Graham soll man solche Drahtnetze noch wirksamer machen, wenn man sie zuvor in Alkalilösung taucht, wodurch zugleich das Rosten derselben verhütet wird.

Die Construction der Sicherheitslampe ist einfach. Sie besteht blofs aus einer gewöhnlichen Oellampe, deren Flamme mit einem Cylinder aus engem Drahtnetz umgeben ist. Um diesem Cylinder oder Gehäuse die nöthige Haltbarkeit zu geben, ist daran oben eine Metallkappe und unten ein Metallring befestigt, welche aufserhalb durch vier senkrechte Metallstäbchen mit einander verbunden sind. Ueberdies hat die Lampe unten seitwärts ein kurzes Rohr, um Oel nachgiefsen zu können, ohne genöthigt zu seyn, sie zu öffnen, was natürlich, so wie überhaupt jede etwas beträchtliche Lücke in der Umhüllung der Flamme, in einer stark mit schlagenden Wettern gemengten Grubenluft von der höchsten Gefahr seyn würde. Bringt man nun eine solche Lampe, nachdem sie angezündet worden, in eine entzündliche Grubenluft, so verlängert sich ihre Flamme, und wenn das Gas ein Zwölftel der Luft beträgt, füllt sich das ganze Gehäuse mit einem blauen Lichte, in welchem die Flamme des Dochtes weiter brennt. Diese erlöscht selbst nicht, wenn das der Luft beigemengte Gas $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ von letzterer beträgt, vielmehr zeigt sich dann der Drahtcylinder mit einer weifsen Flamme erfüllt, und erst, wenn jene Beimengung $\frac{1}{3}$ beträgt, tritt Erlöschen

ein; dann ist aber auch kein Athmen mehr möglich. Um selbst in solchem Falle die Lampe noch nützlich für den Bergmann zu machen, hängt H. Davy im Innern des Drahtgehäuses an der Kappe einen spiralförmigen Platindraht auf. Dieser kommt, wie bei der aphlogistischen Lampe (siehe diese), nach dem Erlöschen der Flamme ins Glühen, und gewährt somit dem Bergmann ein, wenn auch spärliches, doch hinreichendes Licht, um den gefährlichen Ort verlassen zu können. Das Drahtgehäuse darf übrigens nicht mehr als zwei Zoll im Durchmesser halten, weil bei gröfseren Dimensionen die Verbrennung der Gase den obern Theil der Lampe zu stark erhitzen würde.

Davy hat durch Versuche dargethan, dass das Drahtgehäuse stundenlang rothglühen kann, ohne dass man zu besorgen braucht, durch entzündliche von aufsen an dasselbe kommende Substanzen eine Explosion in der umgebenden Luft eintreten zu sehen. Er hat feinsten Kohlenstaub, gepulvertes Harz, Lycopodiumsaamen, gepulverte Kiese gegen das Drahtgewebe und durch die Lampe hindurch getrieben, während in ihr das allerexplosiveste Gasgemenge brannte, und dennoch wurde, obgleich immer ein heftiges Auflodern entstand, die Explosion der umgebenden Luft nicht mitgetheilt. Alle Wirkung blieb auf eine Verstärkung des Lichts beschränkt. Nur Phosphor und Schwefel waren unter den gewöhnlichen brennbaren Körpern die einzigen, welche, wenn sie mit dem Drahtgehäuse in Berührung kamen, die Explosion nach Aufsen fortpflanzten [1]).

Obwohl die Sicherheitslampe gleich nach ihrer Erfindung mit Enthusiasmus in England aufgenommen, und sowohl dort als in Frankreich und Belgien mit grofsem Nutzen in viele Steinkohlenbergwerke eingeführt ward, so hat doch später das Zutrauen zu derselben nachgelassen, da selbst bei ihrem Gebrauche hier und da noch Unglücksfälle vorgekommen sind [2]). Zum Theil mögen diese nun wohl durch schlechte Construction der angewandten Lampen oder durch den Unverstand der Bergleute veranlasst seyn, indem diese die Lampen, die ihnen nicht Licht genug gaben, muthwillig öffneten, oder im Moment der Gefahr, erschreckt durch die Vergröfserung der innern Flamme, von sich warfen und so zertrümmerten; allein eine noch neuerdings in Belgien berufene Commission ist doch der Meinung, dass, wenn auch die Davy'sche Lampe, im guten Zustande und sogar mit gewissen Mängeln, der Wirkung des Steinkohlengases widerstehe, man doch deshalb nicht schliefsen dürfe, dass sie unter allen Umständen volle Sicherheit in den Gruben gewähre. Sie macht darauf aufmerksam, dass diese Lampe,

---

[1]) Gilbert's Annal. Bd. 56. S. 112 u. f.

[2]) Aus den »Local Records«, welche von John Sykes, zu New-Castle, aufgesetzt und bei Gelegenheit einer im Jahre 1835 von dem Unterhause angeordneten Untersuchung über die Ursachen der Unglücksfälle in den Steinkohlengruben veröffentlicht wurden, ginge sogar hervor, dass seit der Einführung der Davy'schen Lampe mehr Unglück geschah als zuvor. Denn, jenen Berichten zufolge, kamen, in den Gruben von Durham und Northumberland, von 1710 bis 1816 im Ganzen 1479 Menschen durch Explosionen ums Leben, d. h. in 18 Jahren durchschnittlich 447, während von 1816 bis 1834, also einem gleichen Zeitraume nach Einführung der Lampe, 538 auf eben die Weise umkamen. Es ist dabei indess wohl zu erwägen, dass der Bau auf Steinkohlen nicht nur überhaupt in neuerer Zeit bedeutend an Umfang zugenommen hat, sondern auch dieser, seit der Einführung der Lampe, auf Gruben ausgedehnt wurde, die man früher wegen ihrer Gefährlichkeit nicht auszubeuten wagte.

selbst wenn sie mit einem doppelten Gehäuse versehen ist und die Maschen desselben weit enger als gewöhnlich genommen werden, doch in einem Gemenge von reinem Wasserstoffgase und atmosphärischer Luft schon nach einigen Sekunden ihren Dienst versagt (nach G. Bischof's Erfahrung), und dass man keine Bürgschaft habe, dass sich nicht zuweilen in den Steinkohlengruben Gase von gröfserer Entzündlichkeit entwickeln als die, welche man gewöhnlich unter dem Namen der schlagenden Wetter versteht.

Seit Davy seine Lampe beschrieben, sind mit derselben, in der Absicht, sie zu verbessern, viele Abänderungen vorgenommen worden, von Murray, Chèvremont, Upton, Robert, Dumesnil u. A., deren Auseinandersetzung hier um so mehr unterbleiben kann, als sie nach dem Urtheile von Sachverständigen ihre Zwecke nicht erfüllen. Die erwähnte Belgische Commission hat unter dem 25. April 1840 einstimmig die von einem gewissen Müseler (*Sous-Ingenieur des Mines*) angegebene Construction für diejenige erklärt, welche in höherm Grade als irgend eine bis dahin angegebene die wesentlichen Bedingungen einer guten Sicherheitslampe erfülle. Diese Müseler'sche Lampe ist der Davy'schen nachgebildet. Im Wesentlichen weicht sie nur darin von ihr ab, dass das Drahtgehäuse erst in einer gewissen Höhe über der Oellampe anfängt, und unten durch einen Glascylinder ersetzt ist, der von dem Gehäuse durch eine horizontale Kupferplatte geschieden wird, welche in ihrer Mitte einen senkrechten offenen Kupfercylinder trägt, um die von der Oelflamme aufsteigenden Gase in das Gehäuse zu leiten. Eine solche Lampe muss natürlich wegen des Glascylinders (den übrigens schon Murray anwandte) mehr Licht geben als die Davy'sche. Ob sie aber eben dadurch nicht zerbrechlicher werde und überhaupt das erhaltene Lob im vollen Mafse verdiene, muss hier um so mehr dahin gestellt bleiben, als es selbst die erwähnte Comission in einem spätern Berichte (vom 31. August 1840) für gerathen findet, die Entscheidung der schwierigen Frage der Erfahrung zu überlassen. Hinsichtlich des weitern Details verweisen wir auf die von der Brüsseler Akademie unter dem Titel: *Des Moyens de soustraire l'exploitation des Mines de houille aux chances d'explosion etc.* (*Bruxelles*, 1840) herausgegebene Sammlung von Abhandlungen, unter denen auch eine von unserm Landsmann G. Bischof befindlich ist. *P.*

Davyt hat man die aus den heifsen Quellen von Chivachy bei Bogota abgesetzte schwefelsaure Thonerde, $Al_2O_3 . 3 SO_3 + 16$ aq., genannt, welche in ihrer Zusammensetzung ganz identisch mit der Mehrzahl der sonst als natürlicher Alaun, Federalaun oder Haarsalz bezeichneten Substanzen ist. *R.*

Decantiren s. Abgiefsen. Bd. I. S. 9.

Decken des Zuckers, *terrage, claying, bottoming* heifst in den Raffinerien die Operation, durch welche die letzten Antheile des Syrups aus dem in den Formen erstarrten Zucker weggeschafft werden. Nachdem das freiwillige Ablaufen des Syrups durch das geöffnete Loch an der Spitze der Brotform aufgehört hat, wird auf die Basis des in der Form bleibenden Brotes eine ungefähr einen Zoll dicke Schichte feinen eisenfreien, mit Wasser zu einem Brei angerührten Thones aufgelegt. Das Wasser des Thonbreies, welcher vor dem Aus-

trocknen durch Zugluft oder Sonnenhitze zu wahren ist, rinnt allmälig durch die krystallinische Zuckermasse und zieht die Syruptheilchen mit sich. Siehe das Uebrige unter Raffiniren des Zuckers. *B—y.*

Decksel. Eine gesättigte Auflösung raffinirten Zuckers, welche zum Ausziehen des bräunlichen Schleimzuckers (Syrups) aus Zuckerbroten gebraucht wird. Die gesättigte Zuckerlösung kann nämlich auf krystallisirten Zucker gegossen, vorausgesetzt, dass die Temperatur, bei welcher sie gesättigt worden, nicht erhöht wird, von diesem nichts lösen, der Syrup aber nimmt Wasser auf, wird dünnflüssiger und läuft ab, während aus dem Decksel eine entsprechende Menge Zuckers sich ausscheidet. Diese Art des Deckens kommt begreiflicherweise theurer zu stehen als die mit Thon, und wird daher nur für feinere Sorten in Anwendung gebracht. *B—y.*

Decksyrup, *syrop couvert, syrop fin, treacle*, heifst derjenige Syrup, der durch die Operation des Deckens aus dem Zucker abgeschieden wurde, zum Unterschied von dem vorher abgelaufenen ungedeckten, grünen Syrup, *Syrop verte, green syrop.* Der Decksyrup ist der werthvollere, da er vielen krystallisirbaren Zucker, der beim Decken sich löste, und weniger Schleimzucker enthält. *B—y.*

Decoct s. **Abkochen.** Bd. I. S. 10.

Decoctenpresse. Eine Vorrichtung, welche in der Pharmacie bei Bereitung der Decocte dazu dient, die festen Theile von den flüssigen durch einen mechanischen Druck zu sondern. Dieselbe besteht aus einem zinnernen Trichter, der in einem Gestell von Holz befestigt ist und einen Durchschlag von Zinn enthält, über welchen das Seihtuch gebreitet und das Decoct aufgegossen wird. Nachdem man das Tuch zusammengeschlagen hat, wird sein Inhalt mittels eines an einem Hebel befestigten Stempels, der in den Trichter passt, ausgepresst. Für die so einfache und häufig vorkommende Operation des Colirens (s. dies) der Decocte ist diese Vorrichtung und namentlich das jedesmalige Auswaschen derselben zu umständlich, weshalb man sich begnügt, die Decoctenrückstände mit den Händen auszudrücken und nur wenig Gebrauch von der Presse macht. Eine genauere Beschreibung mit Abbildung derselben s. *Mag. f. Pharm. Bd.* 26. *S.* 57. *S.*

Decolorimeter. Ein von Payen[1]) angegebenes Instrument, um die entfärbende Kraft der Thierkohle zu bestimmen.

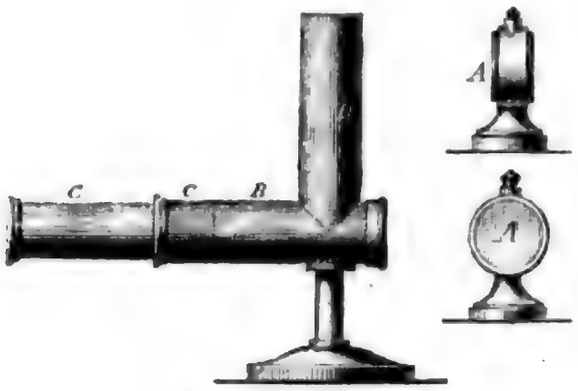
Es beruht darauf, dass eine dickere Schichte einer theilweise entfärbten Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte ebenso dunkel erscheinen kann, als eine dünne Schichte einer intensiv gefärbten andern.

Bei dem Gebrauche des Decolorimeters bedient man sich als Probeflüssigkeit einer Caramellösung. Diese Zuckerfarblösung wird in ein kupfernes cylindrisches Gefäfs mit parallelen wasserdicht schliefsenden Glaswänden, welche einen Centimeter weit von einander abstehen, eingefüllt. *aa* zeigt die Form in zwei senkrecht zu einander stehenden Aufrissen. Von dergleichen Probeflüssigkeit, die man sich vorräthig hält, wird ein Zehntelsliter mit 16 Grammen der zu prüfen-

[1]) Dictionaire technologique. Vol. VIII. p. 532.

den Kohle in ein Glas zusammengebracht, eine Minute lang geschüttelt, filtrirt und die durchgelaufene Flüssigkeit noch einmal auf das Filter mit der Kohle gegeben. Die zum zweitenmal durchgelaufene Flüssigkeit wird nun mit der Probeflüssigkeit im Gefäfse *a* auf ihre Farbentiefe verglichen. Dies geschieht auf folgende Weise: In einem horizontal auf einem Statif befestigten Kupferrohre *B* ist ein anderes im ersten verschiebbares Rohr *C* gut anschliefsend eingesteckt. Beide Rohre sind mit Glasplatten geschlossen, so dass, wenn *C* in *B* eingeschoben ist, die beiden Boden aufeinanderliegen. Auf der äufsern Röhre *B* steht eine verticale Röhre *D* zum Einfüllen der Flüssigkeit. Auf die Röhre *C* ist eine Scale in Centimetern aufgetragen. Wird diese Röhre um ein Stück, dessen Breite an der Scale abgelesen werden kann, ausgezogen, so fliefst die Flüssigkeit zwischen die beiden Glasboden. Durch Verrücken der Röhre *C* kann der Raum für die Flüssigkeit weiter und enger gemacht werden; man stellt das Rohr nun so, dass die Flüssigkeit in dem Apparate so tief gefärbt erscheint, wie die im Gefäfse *A*. Wäre nun die Entfernung der beiden Glasboden 1 Centimeter, also so weit, wie die der Glasboden in *A*, so hätte die Flüssigkeit durch die Behandlung mit Kohle gar nichts von ihrer Farbe verloren; wäre die Entfernung 2 Centimeter, so wäre sie auf die Hälfte entfärbt u. s. w. Die entfärbende Kraft der Kohle nimmt also zu, wie die Entfernung der Glaswände, zwischen welche die Flüssigkeit gebracht worden ist.

Fig. 20.



Payen wählt eine Flüssigkeit von solcher Färbung, dass $^1/_{10}$ Liter von ihr durch 10 Grm. sehr guter Kohle zu $^2/_3$ ihres Farbstoffgehaltes verliert, oder dass die dreifach dickere Schichte von ihr die gleiche Tiefe der Farbe hat, wie die unveränderte Flüssigkeit in *A*. Um Unsicherheit in der Schätzung der Farbentiefe möglichst zu vermeiden, hält man das Gefäfs *A* in einem Rohre, das so lang ist als *B*, eingeschlossen, dicht neben den Apparat *BCD* und so, dass die Röhre einer hellerleuchteten Fläche gegenüberstehen.

Dies Instrument wurde in etwas abgeänderter Form von Dubrunfaut zur Werthung der Farbenintensität der Farbstoffe angewendet, also als Colorimeter gebraucht. *B – y.*

Decomponiren, Zersetzen, eine Verbindung in ihre Bestandtheile zerlegen. Geschieht die Zersetzung in der Weise, dass entweder, wie beim Glühen des kohlensauren Kalkes, beide Bestandtheile einer binären Verbindung in Freiheit gesetzt, oder, wie beim Zusatz von Schwefelsäure zum kohlensauren Kalk, auch nur der eine abgeschieden wird, so nennt man sie eine einfache. Werden indess beide Bestandtheile dadurch getrennt, dass man sie zugleich an andere Stoffe bindet, also keinen frei macht, wie bei Hinzufügung von salpetersaurem Baryt zu einer Lösung von schwefelsaurem Kali, so sagt man, es finde eine Doppelzersetzung statt. *P.*

Decrepitiren s. **Abknistern**. Bd. I. S. 9.

Degummiren der Seide, Entgummien, *degommage, boiling of the gum.* Der rohen Seide, wie sie durch das Abhaspeln der Cocons gewonnen wird, sind zweierlei Arten: die eine gelb von Farbe, die andere weifs.

Die gelbe Seide enthält nach Versuchen von Roard[1]):

23 — 24% einer gummiartigen Materie,
0,3 — 0,5% einer fetten wachsartigen Substanz,
1,6 — 2 % Farbstoff,
72 — 73% reine Seide.

Nach Mulders[2]) neueren Analysen hat die rohe, gelbe und weifse Seide folgende Zusammensetzung:

	gelbe.	weifse.
Seidenfaserstoff .	53,37	54,04
Gallerte	20,66	19,08
Eiweifsstoff . . .	24,43	25,47
Wachsstoff (Cerin) .	1,39	1,11
Farbstoff	0,05	0,00
Fettstoff und Harz .	0,10	0,30
	100,00	100,00

Durch die Materien, deren Hauptbestandtheile in obiger Analyse gummiartig (nach Mulder Gallerte uud Eiweifsstoff) genannt wurden, und welche den gemeinschaftlichen Namen Firniss, oft auch Kleber, führen, wird die Seide fester zusammenhängend und erscheint hart und rauh beim Anfühlen. Der Firniss verhindert die solide Verbindbarkeit mehrerer Farben mit der Seide, und der gelbe Farbstoff muss zum Auffärben heller Nüancen, und natürlich zur Hervorbringung weifser Seide weggeschafft werden. Den hierzu eingeleiteten Process heifst man das Entschälen, *décreusage, scouring*; er zerfällt in mehrere abgetheilte Geschäfte, wovon man das erste Degummiren, das zweite das Kochen nennt.

Für helle Farben, und zur Herstellung weifser Seide wird die Rohseide in unterbundene Stränge gezogen, und diese auf Stangen gehängt in eine Auflösung von Marseiller Seife (Oel-Natronseife) gebracht. Auf 100 Pfd. Seide werden gewöhnlich 26 — 30 Pfd. Seife genommen. Die Seife wird zerschnitten in einen Wasserkessel gebracht, zum Kochen erhitzt, und wenn die Seife ganz gelöst ist, wird das Feuer gelöscht und nur mit Belassung weniger Kohlen das Seifenbad stark heifs, aber nicht kochend erhalten, da durch Kochhitze die Stränge sich zu leicht verwirren. Die Stränge werden auf den Stäben häufig umgehängt, damit die herausragenden Theile mit der Seife in Berührung kommen; man fährt hiermit fort, bis der gröfste Theil der klebrigen und farbigen Materie entfernt ist, was man am besten durch das Weichanfühlen erkennt. Auf das Degummiren erfolgt eine zweite ähnliche Operation, das Kochen, *cuite, boil.* Die Seide wird in lange leinene Säcke gelegt, diese zugenäht und in eine zweite Seifenlösung von gleichem Seifengehalte wie die vorige gebracht. Unter fortwährendem Herumbewegen der Säcke wird nun 1½ Stunden lang gekocht.

---

[1]) Annales de Chim. Tom 27. p. 44. [2]) Poggend. Annal. Bd. XXXVII. S. 394.

Ein Kochen von vierstündiger Dauer, das man oft in Lyon anwenden soll, schadet nach Roard's Untersuchungen der Stärke der Faser. Durch den Process des Degummirens und Kochens verliert die Rohseide zwischen 26 und 28% an ihrem Gewichte. Dieser Gewichtsverlust besteht in dem Farbstoff, und in der gummiartig genannten Materie. Allein ein Gummi ist dieselbe nicht, da von diesem sich beim Abhaspeln, was in heifsem Wasser geschah, mehr gelöst haben würde; auch ein Harz ist es nicht, denn dasselbe ist, was namentlich aus der Ammoniakbildung beim Stehenbleiben der gebrauchten Seifenbäder deutlich hervorgeht, stickstoffhaltig.

Um Seide zum Färben mit dunklen Farbetönen vorzubereiten, wird der Process des Degummirens nicht, sondern nur die Kochung vorgenommen. *B—y.*

Deflagrator s Calorimotor. Bd. II. S. 34.

Dehnbarkeit (Ductilitas, Ductilität), diejenige Cohäsionsäufserung der starren Körper, welche wesentlich auf einer bleibenden Verschiebbarkeit ihrer Theilchen beruht, vermöge welcher sie also, wenn äufsere mechanische Kräfte auf sie einwirken, eine bleibende Veränderung ihrer Gestalt anzunehmen im Stande sind (s. Cohäsion). Alle starren Körper, oder wenigstens die meisten von ihnen, sind innerhalb gewisser Grenzen elastisch, d. h. kehren bei Aufhebung der mechanischen Kräfte, welche ihre Gestalt oder ihr Volum zu ändern suchen, in ihren frühern Zustand zurück. Ein Körper erscheint also nur dehnbar, wenn diese Kräfte seine Elasticitätsgrenze überschreiten, und er thut es um so früher, je näher diese Grenze liegt. Jeder dehnbare Körper setzt den dehnenden Kräften einen gewissen Widerstand entgegen. Ist dieser Widerstand nur gering und dabei die bleibende Verschiebbarkeit seiner Theilchen vollkommen, so nennt man ihn plastisch, bildsam, knetbar, weich, und mechanische Kräfte sind dann vermögend, ihm ohne Volumsveränderung eine jede Gestalt zu geben. Dergleichen Körper sind z. B. Glaserkitt, feuchter Thon. Viele Körper aber, namentlich Metalle, setzen der Verschiebung ihrer Theilchen, auch wenn sie über die Elasticitätsgrenze hinaus getrieben ist, einen bedeutenden Widerstand entgegen, und es geschieht dann die Gestaltveränderung nicht ohne eine gleichzeitige, mehr oder weniger beträchtliche Volumsveränderung. Auch sind die mechanischen Kräfte, welche wir auf starre Körper wirken lassen, um ihre Dehnbarkeit zu prüfen, meist von der Art, dass sie eine solche Volumsveränderung begünstigen müssen; es sind nämlich einseitig angewandte Druck- oder Zugkräfte. Erstere trachten das Volum zu verringern, letztere dasselbe zu vergröfsern, wenn auch die Hauptwirkung beider dahin geht, die Gestalt des Körpers zu verändern. So werden Metalle durch das Walzen, Prägen, Schmieden, ja selbst durch das Ausziehen zu Draht dichter als zuvor, fertig gebildete Drähte aber durch das weitere Ziehen lockerer. Immer ist indess die Volumensänderung bei der Dehnung nur gering, und dadurch eben unterscheidet sich die Dehnung von der Ausdehnung.

Die Dehnbarkeit beginnt, wo die Elasticität aufhört, und sie endet, wo das Reifsen oder Brechen erfolgt. Je weiter beide Punkte auseinander liegen, je dehnbarer oder zäher ist der Körper; fallen sie zusammen, so nennen wir ihn hart, spröde. Dabei ist wohl zu bemerken, dass die Elasticitätsgrenze eines Körpers nichts Absolutes hat und

selbst durch dehnende Kräfte verschoben werden kann [1]). Ein und derselbe Körper, der, wenn er Kräften von gewisser Gröfse oder Dauer ausgesetzt wird, als dehnbar erscheint, kann unter der Wirkung derselben Kräfte, wenn sie nur kurze Zeit dauert, oder unter der Wirkung schwächerer Kräfte sehr wohl vollkommen elastisch seyn. Platten und Drähte von Metallen haben bereits Dehnung erlitten, sind aber dennoch, wie wohl bekannt, unter Kräften, die vermöge ihrer Schwäche diese Dehnung nicht fortzusetzen vermögen, vollkommen elastisch; ja die Masse hat sogar durch diese Dehnung an Elasticität gewonnen.

Eben so augenfällig ist die Wirkung der Dauer der Kräfte zu machen. Ein Siegellackfaden, rasch bis zu einem gewissen Grade gekrümmt, federt nach dem Loslassen und zeigt sich so gerade wie zuvor, erhalten wir ihn aber eine Zeitlang in der Krümmung und lassen ihn dann langsam los, so zeigt er sich bleibend gekrümmt. Aus demselben Grunde erscheinen manche Körper, z. B. gewisse Pflastermassen, beim raschen Abbrechen spröde, beim langsamen zähe. Etwas Aehnliches findet selbst innerhalb der Elasticitätsgrenze statt. Wenn man einen draht- oder fadenförmigen Körper durch Gewicht an- oder abspannt, so erfolgt eine plötzliche Verlängerung oder Verkürzung desselben, aber es tritt auch noch eine Nachwirkung in demselben Sinne ein, ohne dass der Körper deshalb aufhört, vollkommen elastisch zu seyn, also ohne eine bleibende Dehnung zu erleiden. W. Weber hat dies besonders an Seidenfäden erwiesen [2]).

Nähere Untersuchungen über die Dehnbarkeit sind nur mit den Metallen angestellt, aber selbst bei diesen haben die Versuche lange nicht den Grad von Vollständigkeit und Wissenschaftlichkeit, welchen man heut zu Tage zu fordern berechtigt ist.

Im Allgemeinen theilt man die Metalle hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit in geschmeidige und spröde.

Zu den geschmeidigen zählt man: Gold, Silber, Platin (Osmium?, Iridium?) Palladium, Kupfer, Zinn, Eisen, Blei, Kadmium, Zink, Nickel, Quecksilber, Kalium, Natrium.

Zu den spröden: Antimon, Wismuth, Kobalt, Mangan, Tellur, Chrom, Tantal, Titan, Molybdän, Wolfram, Rhodium, Uran und Cerium (obwohl man letzteres noch nicht im Zustande der Reinheit kennt).

Die Grenze zwischen beiden Klassen ist indess keine strenge und eben so wenig die ganze Classification eine absolute. Denn, wiewohl einige Metalle, z. B. Gold und Silber, unter allen Umständen als dehnbar erscheinen, so ist doch bei anderen die Dehnbarkeit sehr verschieden sowohl nach der Temperatur als nach der Behandlungsweise, der man sie unterwirft. Das gilt namentlich von den krystallinischen Metallen. So ist Zink, in gegossenen Stücken, ein sehr sprödes Metall. Wenn man aber durch behutsamen Druck sein krystallinisches Gefüge zerstört, kann man es ganz geschmeidig machen und sowohl zu Platten als zu Draht ausdehnen. Gerade beim Zink hat auch die Temperatur einen grofsen Einfluss. In der Kälte und bei etwa 200° C. ist es spröde, so dass man es bei letzterer Temperatur sogar mit Leichtigkeit zu Pulver stofsen kann.

---

[1]) S. Wertheim, Poggend. Annal. Bd. 57. S. 382.

[2]) S. Poggend. Ann. Bd. 54. S. 1.

Zwischen 100 und 150° C. ist es dagegen so dehnbar, dass es sich zu Draht von der Dünnheit des feinsten Zwirns ausziehen lässt.

Die Mittel zur Prüfung eines Metalls auf seine Dehnbarkeit bestehen darin, dass man es zu Platten oder zu Drähten anszudehnen sucht. Ersteres geschieht durchs Walzen oder Schlagen, und hat zu den Ausdrücken: Streckbarkeit, Schmiedbarkeit (unpassend Hämmerbarkeit, *Malleabilitas*), als Synonymen der Dehnbarkeit, Anlass gegeben, letzteres durchs Drahtziehen. Das Verhalten der Metalle unter dem Walzwerk und im Zieheisen ist indess nicht ganz gleich.

Hinsichtlich des Auswalzens stellen sich die Metalle in folgende Ordnung: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Platin, Blei, Zink, Eisen, Nickel, Palladium, Kadmium.

Hinsichtlich des Ausziehens aber in die: Gold, Silber, Platin, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Nickel, Palladium, Kadmium.

Bei beiden Operationen erleiden die Metalle senkrecht gegen die Richtung, in welcher die Ausstreckung geschieht, eine Zusammenpressung, eine Verdichtung, und wahrscheinlich in Folge derselben sind sie nach dem Auswalzen oder Ausziehen spröder als zuvor, in dem Grade, dass man, selbst ganz geschmeidige Metalle, z. B. Silber und Kupfer, und um so mehr also noch solche, wie z. B. Eisen und Zink, nach einer jeden derartigen Behandlung dem Glühen (Anlassen) unterwerfen muss, wenn man nicht bei abermaligem Walzen oder Ziehen besorgen will, dass ein Reifsen erfolge. Kaltes Walzen, wie kaltes Hämmern, erhöht die Elasticität, Härte und Sprödigkeit der Metalle.

Die Ungleichheit des Verhaltens der Metalle bei diesen beiden Operationen erklärt sich wohl genügend durch die Verschiedenartigkeit des Vorganges bei diesen. Beim Auswalzen werden die Metalle blofs durch Druck gedehnt, in der einen Richtung verdichtet, zusammengedrückt, in den beiden anderen gestreckt, und zwar in Richtung des Ganges der Walzen am stärksten. Beim Drahtziehen dagegen erleiden die Metalle zugleich einen Druck und einen Zug, einen Druck in Richtung des Durchmessers des Drahts, einen Druck und Zug in Richtung seiner Längenaxe.

Das Drahtziehen ist daher ein complicirterer Process als das Auswalzen. Nach den Untersuchungen von Baudrimont[1]) erleiden die Drähte, sobald sie durch ein enges Loch gezogen werden:

α) eine Verlängerung und zwar meistens auf Kosten des Durchmessers, zuweilen jedoch auch durch Vergrößerung des Abstandes der Theilchen;

β) eine Verdichtung, verbunden mit Erhöhung der Sprödigkeit, durch Zusammenrücken der Theilchen in Richtung der Durchmesser.

Diese Verdichtung ist beim Drahtziehen nicht so grofs, wie beim Auswalzen, auch dringt sie bei dickeren Drähten nur bis zu einer gewissen Dicke ein. Dicke Drähte sind daher nur mit einer Rinde von verdichtetem Metalle umgeben, und dünne Drähte haben eine größere Dichtigkeit als dicke. Die Verdichtung ist auch bei den meisten Metallen zum Theil eine blofs vorübergehende, nämlich während des Ausziehens größer als nach demselben. Mit Ausnahme des Goldes nämlich geht kein Metalldraht ohne Kraftanstrengung durch dasselbe Loch, durch welches

[1]) Annal. de chimie et de phys. T. LX. (1835). p. 78.

er so eben gezogen; er ist also immer dicker als man es nach dem Durchmesser des Ziehlochs vermuthen sollte.

Durch das Ziehen (und so auch durch das Walzen) wird, wie gesagt, die Sprödigkeit der Metalle vergröfsert, aber nur in senkrechter Richtung auf die Längenaxe des Drahtes, weshalb ein nicht ausgeglühter Draht im Allgemeinen leicht bricht. Dagegen wird hierbei die Festigkeit (Tragkraft) in der Längenrichtung verstärkt. Drähte, die lange gespannt erhalten werden, verlieren aber das durch das Ziehen erlangte Gefüge, werden krystallinisch und weniger haltbar. Man hat diese Erfahrung namentlich an eisernen Drahtsailen gemacht.

Zur Erläuterung, wie sich die Dichtigkeit der Metalle durchs Drahtziehen, Walzen, Hämmern und Ausglühen ändert, geben wir folgende Resultate von Baudrimont.

Eisen:	Ungeglühter Draht	7,6305
	Geglühter Draht	7,600
	Ungeglühter, gewalzter Draht . .	7,7169
	Geglühter, gewalzter Draht . .	7,7312
	Gehämmert	7,7433
Kupfer:	Geschmolzen, langsam erkaltet . .	8,4525
	Ungeglühter Draht	8,6225
	Geglühter Draht	8,3912
	Ungeglühter, gewalzter Draht . .	8,7059
	Geglühter, gewalzter Draht . .	8,8787
	Gehämmert	8,8893
Messing:	Ungeglühter Draht	8,3758
	Geglühter Draht	8,4281
	Ungeglühter, gewalzter Draht . .	8,4931
	Geglühter, gewalzter Draht . .	8,4719
	Gehämmert.	8,5079
Silber:	Geschmolzen, langsam erkaltet .	10,1053
	Gewalzt	10,5513
	Gehämmert	10,4476
	Gekörnt	9,6323
	Brüchiges	9,8463
	Blättrig-Krystallinisches	9,5538
	Draht von 1,8675 Millm. Durchm.	10,4913

Das Ausglühen (welches hier immer entweder in frisch ausgeglühter Kohle oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas geschah, um die Oxydation zu verhüten) vermindert immer die Dichtigkeit der Drähte; es vermindert sie durch Vergröfserung des Durchmessers, denn an Länge nehmen einige Metalle (ausgenommen Kupfer und Silber) dabei ab. Beim Kupfer, wenn es in Wasserstoffgas geglüht wird, tritt sogar eine Verlängerung ein, die man beim Glühen in Kohlensäure oder einer geringen Menge atmosphärischer Luft nicht bemerkt. Baudrimont hat auch die Bemerkung gemacht, dass das specifische Gewicht der Drähte, welches man durch Berechnung aus der Länge, dem Durchmesser und dem Gewichte erhält, im Allgemeinen bedeutender ist als das durch hydrostatische Wägung erhaltene.

Bemerkenswerth ist, dass, wiewohl die Metalle, wenn man sie durch ein Zieheisen gehen lässt, an Dichtigkeit zunehmen, diese Zunahme doch nur aus der Compression entspringt, welche sie in dem Ziehloch erlei-

den. Setzt man einen bereits gebildeten Draht reinen Zugkräften aus, so erfolgt mit der Verlängerung, die eintritt, keine Zu-, sondern eine Abnahme.

Poisson hat durch theoretische Untersuchungen entwickelt, dass, wenn ein Draht durch Zugkräfte im Verhältniss $1 : 1 + x$ verlängert wird, sein Volum im Verhältniss $1 : 1 + \frac{1}{2} x$ wächst, seine Dichte also in demselben Verhältnisse abnimmt, und dies theoretische Resultat ist durch Versuche von Cagniard de Latour experimentell bestätigt worden[1]). Das eben genannte quantitative Verhältniss gilt freilich nur für eine Verlängerung innerhalb der Elasticitätsgrenze; allein in der Hauptsache zeigt es sich für eine Verlängerung aufserhalb dieser Grenze, also für eine bleibende Dehnung, ebenfalls richtig. Als Lagerhjelm eine Eisenstange durch angehängte Gewichte zerriss, fand er an der Stelle, wo die Stange gerissen und in Folge dessen dünner geworden war, das specifische Gewicht geringer als an anderen Stellen. Im Mittel aus Versuchen mit mehren Stangen war das specifische Gewicht bei dem ungestreckten Eisen = 7,821, und an den abgerissenen und gedehnten Enden = 7,777[2]).

Die Dehnbarkeit ist eine sehr nützliche Eigenschaft der Körper, ja sie macht die Metalle für viele Zwecke des Lebens alleinig brauchbar. Bekannt sind in dieser Beziehung die mannichfaltigen Anwendungen des Eisens, welches in seinem gedehnten, gestreckten oder geschmiedeten Zustande allein die Zähigkeit und Festigkeit hat, welche man nöthig hat und beim Gusseisen vergebens sucht. Eben so bekannt ist ferner der Nutzen, den Gold und Silber durch ihre Dehnbarkeit gewähren, um minder kostbare und leichter oxydirbare Metalle mit ihnen zu überziehen.

Besonders ist es das Gold, welches in dieser Beziehung von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Unter allen Metallen ist es das dehnbarste, was rücksichtlich seiner Kostbarkeit ein Glück genannt werden kann. Nach Réaumur wird das Gold von den Goldschlägern so dünn geschlagen, dass eine Unze eine Fläche von 146 Quadratfufs oder ein Gran eine Fläche von 36 Quadratzoll bedeckt, und die Blätter eine Dicke von $\frac{1}{30000}$ Linie haben. Noch weiter steigert sich diese Dehnung bei Anfertigung der Lyoner Tressen, wo Silberdraht mit diesem Blattgold bekleidet, und dann weiter ausgezogen wird. Durch dieses Verfahren bringt man es dahin, mit einer Unze Gold zum wenigsten eine Fläche von 1200 Quadratfufs, zuweilen gar von 4 bis 5000 Quadratfufs zu überziehen und der Goldschicht eine Dicke von $\frac{1}{173000}$ Lin. und weniger zu geben.

Durch ein ähnliches wie das zuletzt genannte Verfahren hat auch Wollaston Gold- und Platindrähte von einer Dünnheit dargestellt, wie sie direct nicht zu erhalten ist. Er durchbohrt ein kurzes Stück dicken Silberdrahts der Länge nach, steckt in das Loch einen genau passenden Gold- oder Platindraht und lässt nun das Ganze in einem Drahtzuge weiter ausziehen. Hierbei bleibt das Verhältniss der Durchmesser dasselbe, der Gold- oder Platinkern verlängert sich in demselben Mafse wie die Silberhülle, und wenn man nun diese, nach beendigter Operation, mit warmer Salpetersäure fortlöst, bleibt der Gold- oder Platindraht von einer Feinheit zurück, die abhängt von dem ursprünglichen Verhält-

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. XII. S. 516 und Bd. XIII. S. 394.

[2]) Ebendaselbst Bd. XIII. S. 408.

nisse der Durchmesser und von dem Grade, bis zu welchem man das System ausgezogen hat. Wollaston stellte auf diese Weise Platindrähte von $^1/_{40000}$ Zoll Dicke dar. Doch zeigten bisweilen schon die von $^2/_{13000}$ Zoll Dicke hie und da eine Unterbrechung des Zusammenhangs [1]). Becquerel hat auf ähnliche Weise Stahldraht, den er mit Silber bekleidete, dann auszog und durch Quecksilber vom Silberüberzug wieder befreite, in einer Dicke von $^1/_{80}$ Millm. dargestellt.

Eine ganz sinnreiche, aber leider nicht praktische Anwendung der Dehnbarkeit ist die: grofse Lasten zu wägen dadurch, dass man sie auf kurze Bleicylinder drücken lässt, und hernach den Grad der Breitdrückung misst. Coriolis glaubte durch dieses Mittel die Brückenwaagen beim Wägen von Lastwagen entbehrlich machen zu können, allein er überzeugte sich bald durch Versuche, dass die Reinheit des Bleies und die Dauer des Drucks einen zu grofsen Einfluss auf die Resultate haben, als dass dieselben zuverlässig seyn könnten. Namentlich fand er, dass oxydhaltiges Blei immer härter als reines sey, und dass man es nur oxydfrei erhalten könne, wenn man es unter einer Kohlendecke schmelze und dann vom Boden des Tiegels ablasse. Welchen Einfluss die Dauer der Belastung hat, mag folgende Versuchsreihe zeigen, zu denen ein ohne Bedeckung geschmolzenes, also etwas Oxyd enthaltendes, sonst aber reines Blei diente. Ursprüngliche Dicke des Cylinders 680. Gröfse der Belastung 1500 Kilogrm.

Dauer der Belastung in Sekunden:

5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 75

Dicke.

506, 503, 502, 498, 501, 501, 499, 497, 491, 487, 483, 485, 483, 483

Also erst nach länger als einer Minute hörte die Breitdrückung des Cylinders auf [2]). Es ist wohl klar, dass sich der von Coriolis beabsichtigte Zweck weit sicherer mit Hülfe der Compressibilität des Wassers erreichen liefse.

Die Dehnbarkeit ist übrigens nicht vorzugsweise eine Eigenschaft der Metalle. Sehr viele andere Körper besitzen sie ebenfalls, und zum Theil noch in höherem Grade. Dahin gehören Harze, Schellack, Glas u. s. w. in höherer Temperatur Das Glas namentlich, welches in gewöhnlicher Temperatur ein so spröder harter Körper ist, wird in der Wärme so dehnbar, dass es sich nicht nur, wie bekannt, zu Gefäfsen von allen Gestalten und Formen, sondern auch zu Fäden ausziehen lässt, zu Fäden von solcher Länge und Zartheit, dass man ehemals Gespinnste und Perrücken daraus verfertigt hat. *P.*

Dekahexyl. Durch die Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Naphtalin erhielt Laurent eine Reihe von Körpern, in welchen mehr oder weniger Wasserstoffaequivalente entweder durch Chlor ersetzt oder durch Oxydation eliminirt sind.

Die in diesen Verbindungen angenommenen Radicale sind von Laurent und Berzelius verschieden benannt worden. Ueber das von beiden befolgte Nomenclaturprincip s. den Art. Chlornaphtalase.

---

[1]) Gilb. Annal. Bd. 52. S. 284. [2]) Pogg. Ann. Bd. 20. S. 17.

Die folgende Zusammenstellung der Laurent'schen und Berzelius'schen Nomenclatur wird im Nachschlagen erleichtern.

Radicale:

Berzelius. Namen.	Formel.	Laurent. Namen.	Formel.
Dekaoctyl / Naphtalin	$C_{10}H_8$	Naphtalin	$C_{20}H_{16}$
Ikodekatesseryl	$C_{20}H_{14}$	Naphtalas	$C_{20}H_{14}$
Dekahexyl	$C_{10}H_6$	Naphtales	$C_{20}H_{12}$
Dekapentyl	$C_{10}H_5$	Naphtalis	$D_{20}H_{10}$
Dekatetryl	$C_{10}H_4$	Naphtalos	$C_{20}H_8$

Verbindungen:

Berzelius. Namen.	Formel.	Laurent. Namen.	Formel.
Ikodekatesseryloxyd	$C_{20}H_{14} + O$	Naphtalasoxyd	$C_{20}H_{14} + O$
Ikodekatesseryloxyd, salpetrigsaures	$C_{20}H_{14} + O, N_2O_3$	Nitronaphtalas	$C_{20}H_{14} + O, N_2O_3$
Ikodekatesserylchlorür	$C_{20}H_{14} + Cl_2$	Chlornaphtalas	$C_{20}H_{14} + Cl_2$
Dekaoctylchlorür / Naphtalinchlorür	$C_{10}H_8 + Cl_2$	Chlorwasserstoffs. Chlornaphtalas	$C_{20}H_{14} + Cl_2, Cl_2H_2$
Dekahexyloxyd, salpetrigsaures	$C_{10}H_6 + O, N_2O_3$	Nitronaphtales	$C_{20}H_{12} + O_2, 2(N_2O_3)$
Dekahexylchlorür	$C_{10}H_6, Cl_2$	Chlornaphtales	$C_{20}H_{12} + Cl_4$
Dekahexylsuperchlorid	$C_{10}H_6 + Cl_6$	Perchlornaphtales	$C_{20}H_{12} + Cl_{12}$
Dekaoctylchlorid / Naphtalinchlorid	$C_{10}H_8 + Cl_4$	Chlorwasserstoffs. Chlornaphtales	$C_{20}H_{12} + Cl_4, 2(Cl_2H_2)$
Dekapentylchlorid	$2(C_{10}H_5) + Cl_6$	Chlornaphtalis	$C_{20}H_{10} + Cl_6$
Dekatetrylchlorid	$C_{10}H_4 + Cl_4$	Chlornaphtalos	$C_{20}H_8 + Cl_8$

Dekatetrylsäure nannte Berzelius die Laurent'sche Naphtalinsäure, indem er von der Formel $C_{10}H_4 + O_4$ ausging. Neuerdings haben Laurent und de Marignac die Formel $C_{16}H_8 + O_6$ für diese Säure festgestellt, wodurch der Namen Dekatetrylsäure seine Bedeutung verliert. Dasselbe gilt von dem Ausdruck Dekadyloxyd-amidür $2(C_{10}H_2 + O_3) + N_2H_4$, mit welchem Berzelius Laurent's Naphtalimid bezeichnet, seit die gedachte Formel der verbesserten $C_{16}N_2H_{10}O_4$ hat weichen müssen. *H.*

Deliquesciren, Zerfliefsen, sagt man von Körpern, namentlich von Salzen, wenn sie so viel Wasser aus der Atmosphäre anziehen, dass sie feucht werden und zuletzt eine concentrirte Lösung darstellen. Natürlich sind es nur leicht in Wasser lösliche Salze, die zerfliefsen, aber nicht alle zerfliefsen, welche leicht löslich sind. Das Zerfliefsen ist keine absolute Eigenschaft der Salze; sie hängt sehr von dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre ab. Shr wohl kann es geschehen, dass ein und dasselbe Salz zerfliefst, wenn die Luft feucht ist, und verwittert oder Wasser abgiebt, wenn dieselbe einen hohen Grad von Trockenheit besitzt. Davon hängt es auch ab, aufser von der Natur des Salzes, wie eine concentrirte Lösung durch das Zerfliefsen entsteht. Manchmal ist das Zerfliefsen auch ein zusammengesetzterer Process. So ward bei Bereitung des *Oleum tartari per deliquium* der älteren Chemi-

ker, wo man kohlensaures Kali in eigends dazu geformten, flachen, mit einem Ausguss versehenen und in geneigter Stellung in einem Keller aufgestellten Gefäfsen zerfliefsen liefs, nicht blofs Wasser, sondern auch Kohlensäure von dem Salze aufgenommen. Und bei einer ältern Vorschrift zur Bereitung der Phosphorsäure, wo Phosphorstangen, die, in einem Trichter aufgestellt, der feuchten Luft ausgesetzt wurden, absorbirten diese natürlich erst Sauerstoff und dann Wasser. *P.*

Delphinfett. *Huile de dauphin.* Das Fett von *Delphinus Phocena* und *D. globiceps*; bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Oele, wurden beide von Chevreul untersucht. Sie bestehen aus Phocenin, Cetin, Margarin, Olein und einer nach Fischen riechenden Materie. Der in Wasser ausgeschmolzene Bauchspeck von *Delphinus Phocena* ist blassgelb, von 0,937 specif. Gew.; frisch besitzt er einen starken Fischgeruch und röthet nicht Lackmuspapier, durch die Einwirkung von Luft und Licht verschwindet der Geruch, das Oel wird braun und reagirt sauer. 100 Thle. Alkohol von 0,821 specif. Gew. lösen bei der Kochhitze 20 Thle. Oel, die Lösung trübt sich beim Erkalten, werden aber beide Flüssigkeiten zu gleichen Theilen eine Zeitlang mit einander gekocht, so scheinen sie sich inniger zu vereinigen, denn die Lösung trübt sich nicht mehr beim Erkalten und lässt sich mit mehr Oel in allen Verhältnissen mischen. Bei Einwirkung von Alkali werden aus 100 Thln. Fett 82 Thle. eines Gemenges von Oel- und Margarinsäure, 14 Thle. Glycerin und etwas Delphinsäure gebildet; es entwickelt sich dabei eine nach eingeschmiertem Leder riechende Substanz. Das Fett des *Delphinus globiceps* ist citronengelb, mit Thran eingeschmiertem Leder ähnlich riechend, bei + 20° ist sein specif. Gew. = 0,918. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen schon bei 20° 123 Thle. Oel, Alkohol von 0,812 löst selbst bei 70° nur 110 Thle. Wird das Oel sehr langsam bis zum Gefrierpunkte abgekühlt, so scheidet sich ein dem Cetin sehr ähnlicher Körper ab, der sich aber schwerer als Wallrath verseifen, mehr Margarinsäure enthalten und ein etwas leichter schmelzbares Aethal als dieser liefern soll. Das von dem Cetin getrennte Oel ist bei 20° völlig flüssig, bei 15° butterartig, von 0,924 specif. Gew. 1 Thl. Alkohol von 0,829 specif. Gew. löst bei 70° $1\frac{1}{2}$ Thle. Oel. Beim Verseifen mit Baryt- oder Kalkhydrat verbindet sich Oel-, Margarin- und Delphinsäure mit den Basen und zwei nicht verseifbare, dem Aethal ähnliche Fette, von denen das eine bei 27°, das andere bei 35° schmilzt, lassen sich durch kalten Alkohol oder Aether von der Seife trennen. *V.*

Delphinin, *Delphinine, Delphine, Delphinium*, eine von Brandes und Lassaigne und Feneulle fast gleichzeitig entdeckte Pflanzen-Basis in den Samen von *Delphinium Staphisagria.*

Zusammensetzung s. d. Art. Basen, organische, Bd. I. Seite 709.

Darstellung. Nach Couerbe erhält man es am reinsten durch Ausziehen der grauen und bräunlichen, nicht der schwarzen Samen, da letztere fast nichts davon enthalten, mit Alkohol. Von der erhaltenen, mit Wasser etwas verdünnten Tinctur wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte Lösung durch kohlensaures Alkali gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet, in Alkohol gelöst, mit Blutkohle entfärbt, filtrirt und die

Flüssigkeit verdampft. Ein Pfund Samen liefert ungefähr eine Drachme solchen unreinen Delphinins; in diesem Zustande kann es zu medicinischem Gebrauche verwendet werden. Man löst es zur vollständigen Reinigung in verdünnter Schwefelsäure und setzt allmälig so lange Salpetersäure zu, als ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht. Nach 24 Stunden kann man die entfärbte, klare Flüssigkeit abgiefsen, sie durch verdünnte Kalilauge fällen, den Niederschlag sammeln, auswaschen, trocknen und in Alkohol lösen. Beim Verdampfen bleibt eine harzige, gelbliche Masse zurück, die man mit Wasser abspühlt und mit Aether behandelt, der das reine Delphinin löst und die zweite von Couerbe Staphisain genannte, in den Stephanskörnern enthaltene Pflanzenbasis ungelöst hinterlässt. Durch Verdampfen des Aethers erhält man das Delphinin als eine gelbliche, harzartige Masse, die beim Zerreiben ein weifses Pulver liefert und nicht krystallisirt erhalten werden kann, bei 120° schmilzt, bei stärkerer Hitze nicht flüchtig ist, sondern zerstört wird. Es ist geruchlos, von scharfem, bitterem, sehr anhaltend brennendem Geschmack, wirkt sehr reizend auf die Nasenschleimhäute, ohne jedoch Niesen zu erregen. — Veilchensyrup wird durch die Lösung in Weingeist, worin wie in Aether es leicht löslich ist, grün gefärbt, Wasser nimmt nur wenig davon auf. Chlor hat in der Kälte keine Wirkung darauf; bei 150° aber färbt es sich in Chlorgas erst grün, dann braun, indem sich Salzsäure entwickelt und nach und nach mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden. Die braune Masse soll drei durch ihren Chlor- und Wasserstoffgehalt verschiedene Körper enthalten, in denen aber das relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff dasselbe wie in der Basis ist. Es absorbirt auf 15 Thle. Delphinin 2 Thle. Salzsäuregas, wornach das Atomgewicht zu 2627 sich berechnet. In verdünnten Säuren ist es löslich und wird daraus durch Alkalien in Flocken gefällt.

Weniger rein und nicht von dem Staphisain getrennt, edoch rein genug zum medicinischen Gebrauche, erhält man das Delphinin nach schon früher von Brandes und von Henry angegebenen Methoden. Henry extrahirt die zerquetschten Samen mit verdünnter Schwefelsäure, übersättigt mit Kalk, wäscht den Niederschlag mit Wasser, digerirt mit überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt und schlägt die schwefelsaure Lösung durch Sättigen mit Ammoniak nieder. Kochender Alkohol nimmt aus dem Niederschlage das Delphinin auf und hinterlässt die erdigen Salze. Durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhält man es als gelbliche, harzige Masse, die der Luft ausgesetzt nach und nach zerreiblich wird.

Brandes giebt an, dass es sich aus seiner concentrirten alkoholischen Lösung flockig ausscheide; beim Niederschlagen mit Ammoniak gelatinös, frisch gefällter Thonerde ähnlich absetze, beim Trocknen zu einem krystallinischen Pulver zerfalle, auf Lackmus schwach alkalisch reagire, leicht wie Wachs schmelze und zu einer harzigen Masse erstarre; in Wasser zwar fast unlöslich sey ihm aber seinen Geschmack mittheile und mit den Dämpfen desselben zum Theil verflüchtigt werden könne.

Es soll besonders auf das Nervensystem wirken. Bei chronischen Drüsengeschwülsten ist es angewendet worden. Auf die Haut eingerieben erregt es ein Prickeln und Gefühl von Schauern, innerlich genommen wirkt es Ekel erregend. *V.*

Delphinium staphisagria, Stephanskraut, Läusekraut, *Staphisaigre*, zur Familie der Ranunculaceen gehörig. Der officinelle Theil dieser Pflanze, die Samenkörner, enthalten nach einer Analyse von Brandes Stearin 1,4, in Alkohol leicht lösliches fettes Oel 14,4, schwer lösliches fettes Oel 4,7, Gummi 3,15, Stärke 2,4, in Alkohol unlösliche, stickstoffhaltige Materie, fällbar durch Bleiessig und Galläpfelinfusion, 30,7, Pflanzeneiweifs 4,1, Delphinin 8,1, schwefelsaure und phosphorsaure Kali-, Kalk- und Talkerdesalze 5,8, Wasser 10 Thle. Lassaigne und Feneulle fanden dieselben Bestandtheile, aufserdem noch Aepfelsäure, womit nach ihnen das Delphinin verbunden ist; nach Brandes soll es zum gröfsten Theile im freien Zustande darin vorhanden seyn. Aufserdem enthalten die Samen noch eine flüchtige, scharfe, reizende, weifs krystallisirende Säure (?), vielleicht derselbe Stoff, der in anderen Ranunculaceen ebenfalls gefunden und Anemonin oder Pulsatillencamphor genannt wird. *V.*

Delphinöl. Wenn man 100 Thle. Delphinfett mit 90 Thln. warmem, absolutem Alkohol digerirt, die Lösung erkalten lässt, die geistige Flüssigkeit trennt und den Spiritus im Wasserbade abdestillirt, den Rückstand mit kaltem, wässrigem Weingeist extrahirt, so bleibt nach dessen Verdunstung ein Oel zurück, welches Chevreul Phocénil genannt hat. Es ist bei 17° völlig flüssig, von 0,954 specif. Gew., hat einen schwachen ätherartigen Geruch nach Delphinsäure und enthält von dieser eine geringe Menge im freien Zustande; hat man diese durch Magnesia entfernt, so reagirt es nicht sauer. Es verseift sich sehr leicht und liefert dabei 59 Thle. Oelsäure, 15 Thle. Glycerin und 32,8 Thle. wasserfreie Delphinsäure. Hiernach lässt es sich als aus 2 At. delphinsaurem und 1 At. ölsaurem Glyceryloxyd zusammengesetzt betrachten. *V.*

Delphinsäure (Phocensäure, *Acidum phocenicum seu delphinicum*, *Acide phocénique*). Von Chevreul entdeckt. — Formel: $C_{10}H_{16}O_3$. — Zeichen: $\overline{Dl}$.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

			Berechnet.	Gefunden.
10 At.	Kohlenstoff	= 758,54	65,49	65,0
16 »	Wasserstoff	= 99,83	8,62	8,2
3 »	Sauerstoff	= 300,00	25,89	25,8
1 At.	Delphinsäure	= 1158,37	100,00	100,0
1 »	Wasser	= 112,48		
1 At.	$\overline{Dl}_h$	= 1270,85		

Die Delphinsäure, oder wie sie später, um einer Verwechslung, die etwa aus den in der Pflanzenchemie von Delphinium abgeleiteten Namen entspringen konnte, vorzubeugen, genannt wurde, die Phocensäure, findet sich in dem Delphinfett und in den reifen Beeren von *Viburnum Opulus*, deren Geruch sie darin vermuthen liefs und wurde von Chevreul daraus dargestellt.

Um die Delphinsäure zu erhalten, verseift man das Delphinfett, zersetzt die Seife durch Weinsäure, bringt die von den fetten Säuren getrennte, wässrige Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt. Die in dem Destillate enthaltene Delphinsäure wird mit Baryt gesättigt, zur Kry-

stallisation verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure (33,4 Thle. Vitriolöl mit eben so viel Wasser verdünnt auf 100 Thle. trocknes Barytsalz) oder verdünnter Phosphorsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade destillirt, das Uebergehende ist reine Delphinsäure auf einer wässrigen Lösung derselben schwimmend. Durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification im Wasserbade erhält man das reine Hydrat.

Es ist ein dünnflüssiges, farbloses Oel, welches brennend, sauer und ätherartig schmeckt, auf der Zunge einen weifsen Fleck verursacht, stark zugleich sauer, ranziger Butter und altem Delphinfett ähnlich riecht und diesen Geruch Allem, was damit in Berührung kommt, bleibend mittheilt. Das specifische Gewicht ist = 0,932. — Die Säure erstarrt bei — 9° noch nicht, kocht erst über 100°. Beim Ausschluss der Luft ist sie unzersetzt flüchtig, erhitzt oder lange Zeit mit Luft in Berührung, erleidet sie eine Zersetzung. Auf Papier veranlasst sie einen vorübergehenden Fettfleck. An der Luft entzündet brennt sie mit rufsender Flamme wie ein ätherisches Oel, löst sich in 18 Thln. Wasser von 30°, Phosphorsäure und Chlorcalcium scheiden aus dieser Lösung einen Theil der Säure ölartig ab; der Luft ausgesetzt zersetzt sich die wässrige Lösung allmälig und nimmt den Geruch von eingeschmiertem Leder an. Mit absolutem Alkohol ist sie in jedem Verhältniss mischbar. Schwefelsäure löst in der Kälte die Säure unter Wärmeentwickelung, aber ohne Zersetzung, beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure Delphinsäure und eine kohlige Masse bleibt zurück. Salpetersäure löst in der Kälte nur wenig davon auf. *V.*

Delphinsaure Salze (*Phocenates, Delphinates*). In den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1. Sie sind alle auflöslich, trocken, selbst bis zu 100° geruchlos, aber jede freie Säure, selbst Kohlensäure, entwickelt den Geruch. In der Luft erhitzt, zersetzen sie sich unter Entstehung derselben riechenden Materie, die sich bei Destillation der Säure bildet, schwärzen sich, unter Erzeugung von Kohlensäure, ölbildendem Gas und einem dünnflüssigen, stark riechenden, pomeranzengelben Oele, welches in Kali nicht löslich ist.

Delphinsaures Ammoniak. Bringt man eine Röhre mit Delphinsäure in eine mit trocknem Ammoniakgas gefüllte Flasche, so entstehen zuerst Krystalle ohne Bildung von weifsen Nebeln; durch fortdauernde Absorption verwandeln sich die Krystalle in eine dicke, farblose, durchsichtige Flüssigkeit, wonach es scheint, dass zwei Verbindungen der Säure eine feste mit geringerem Gehalte und eine flüssige mit gröfserem Gehalte an Ammoniak existiren.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in regelmäfsigen, oft zollgrofsen, durchsichtigen, farblosen, fettglänzenden, leicht zerreiblichen, zwischen den Zähnen knirschenden Krystallen von stechend erwärmendem, alkalischem, süfslichem Geschmack; bei 20° sind sie in ihrem gleichen Gewichte Wasser bei der Siedhitze noch leichter löslich. Im luftleeren Raume verlieren sie 2,41 Proc. Krystallwasser und enthalten alsdann 44 Proc. Baryt. Er ist nicht merklich zerfliefslich, die verdünnte Auflösung zersetzt sich an der Luft.

Delphinsaures Bleioxyd. Es entsteht bei Einwirkung der Säure auf Bleioxyd fast augenblicklich unter Wärmeentwickelung.

Beim Verdampfen wird das neutrale Salz leicht basisch, aber über Schwefelsäure im luftleeren Raume erhält man biegsame, in der Wärme schmelzende Krystalle. Durch Auflösen von mehr Bleioxyd in der Säure erhält man ein basisches Salz, welches dreimal so viel Oxyd als das neutrale enthält, schwerlöslich in Wasser ist, in halbkugelförmig vereinten, glänzenden, feinen, nicht schmelzbaren Nadeln krystallisirt, die Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich zersetzen.

Delphinsaures Eisenoxydul bildet sich, wenn Delphinsäure auf Eisenspähne wirkt, wobei jedoch nur die Luft den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff liefert, denn es entwickelt sich dabei kein Wasserstoff; die Lösung wird, wenn sie überschüssige Säure enthält, an der Luft allmälig roth, indem sich Oxydsalz bildet; war kein Ueberschuss an Säure vorhanden, so setzt sich rostfarbenes, basisches Oxydsalz ab.

Delphinsaures Kali, durch Sättigen der Säure mit Kali zu erhalten, verliert beim Verdunsten leicht etwas Säure und wird alkalisch. Das Salz hat einen stechenden, schwach alkalischen Geschmack, ist sehr zerfliefslich, so dass es an feuchter Luft in zwei Tagen fast das Doppelte seines Gewichts an Wasser anzieht. 4 Thle. Alkohol lösen mehr als 1 Thl. Salz auf. Es enthält in 100 Thln. 34,8 Kali und 65,2 Säure.

Delphinsaurer Kalk. Durch Lösung von kohlensaurem Kalk in Delphinsäure zu erhalten. Die Auflösung in durch Kalk getrockneter Luft verdunstet, giebt prismatische Krystalle, an freier Luft verdampft erhält man daraus lange, weifse, glänzende Nadeln, die im leeren Raume 14 Proc. an Gewicht verlieren, wobei sich jedoch auch etwas Säure verflüchtigt. Es ist in Wasser löslich.

Delphinsaures Natron. Wie das Kalisalz sehr zerfliefslich. An trockner Luft verdampft schiefst die Lösung in blumenkohlähnlichen Krystallanhäufungen an.

Delphinsaurer Strontian. Durch Sättigen der Säure mit Strontianwasser zu erhalten. Die in durch Kalk getrockneter Luft abgedampfte Lösung giebt lange prismatische, efflorescirende Krystalle, an der Luft verdunstet trocknet sie zu einer firnissähnlichen Masse ein, die unter der Luftpumpe noch 8,4 Proc. Wasser verliert, sehr leicht in Wasser löslich ist und durch Hitze leicht zersetzt wird. *V.*

De Luc'sche Säule s. Elektrische Säule.

Delvauxit ist ein wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd, welches in derben, nierenförmigen Massen von schwarzer und braunschwarzer Farbe und von vollkommen muschligem Bruch zu Berneau bei Visé in Belgien vorkommt. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer grauen magnetischen Kugel. Gewöhnlich ist es mit kohlensaurem Kalk und Kieselsäure (oder einem Silicat von Eisenoxyd) gemengt. Seine Zusammensetzung lässt sich durch $2\,Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 + 24$ aq. bezeichnen. *R.*

Demantspath s. Corund. Bd. II. S. 370.

Dendriten oder dendritische, baumartige Formen bezeichnen eine unvollkommene Krystallisation, wobei sich die Krystalle in Richtungen an einander gelegt haben, welche mit den Zweigen eines Baumes Aehnlichkeit haben. Besonders häufig ist diese Art der Gruppirung bei Körpern, welche im regulären Systeme krystallisiren und die Metalle, z. B. Silber und Gold, auch Kupfer, bieten in ihrem natürli-

chen Vorkommen häufig die besten Belege dafür dar. Ungemein häufig erscheinen Manganerze in Dendritenform theils auf Klüften und Absonderungsflächen von Gesteinen, theils in ihrer innern Masse (z. B. *im* dichten Magnesit). Unter den künstlich zu erzeugenden dendritischen Krystallmassen stehen die sogenannten Metallbäume, z. B. der *arbor Dianae*, oben an. *R.*

Dephlegmiren Veraltete Benennung; heifst so viel, als von Phlegma (Schleim) befreien oder vielmehr eine geistige oder saure Flüssigkeit durch Wasserentziehung concentriren. Daher wurde bei Destillirapparaten für geistige Flüssigkeiten derjenige Theil Dephlegmator genannt, in welchem die Abkühlung der aus der Flüssigkeit entwickelten Dämpfe in der Art geschieht, dass das gebildete Wasser Phlegma) wieder in die Destillirblase zurückfliefst, während die an Alkohol reichen Dämpfe weitergehen und erst in dem Kühlapparat verdichtet werden. (S. Destillation.). *S.*

Dephlogistisiren, Phlogiston entziehen. Da nach der ältern Stahl'schen Theorie der Chemie das Phlogiston das Brennbare ist, so kommt das Nehmen dieses vermeintlichen Stoffs mit dem Geben unsers Sauerstoffs, mit dem Oxydiren, überein. So belegte Scheele das Chlor, welches er für eine Salzsäure mit weniger Brennbarem (oder nach unserer heutigen Ansicht: mit mehr Sauerstoff) als die gemeine Salzsäure hielt, mit dem Namen: dephlogistisirte Salzsäure. *P.*

Deplacirungsmethode (*Méthode de déplacement*). Das Ausziehen der löslichen Theile einer Substanz, indem dieselbe mit dem Lösungsmittel eingeweicht und die dadurch gebildete gesättigte Lösung durch Aufgiefsen von neuer Flüssigkeit verdrängt und ersetzt wird. (S. Extracte.) *S.*

Dermatin. Ein zu Waldheim in Sachsen vorkommendes Mineral in nierenförmigen und stalaktitischen Massen von fettigem Anfühlen und dunkelgrüner oder bräunlicher Farbe, geringer Härte und 2,1 specif. Gew. Vor dem Löthrohr zerklüftet es und schwärzt sich. Aus den vorhandenen Analysen hat sich die Formel $3\,MgO, FeO \,.\, 2\,SiO_3 + 6$ aq. ergeben. *R.*

Descroizille's Alkalimeter s. Alkalimeter Tbl. I. Seite 198.

Desinfection (Luftreinigung). Die Befreiung der Luft von darin enthaltenen, oder fester Körper von denselben anhängenden, der Gesundheit nachtheiligen Stoffen.

Der Zustand der Luft kann sowohl in freien, als in geschlossenen Räumen sehr mannichfache Veränderungen erleiden, und dadurch den darin lebenden Menschen und Thieren mehr oder minder schädlich werden. Je nach der Ursache, welche die nachtheilige Wirkung hervorbringt, muss daher das gegen diese angewendete Verfahren sich richten. Im Ganzen genommen sind es nur gasförmige Stoffe, welche hier in Betracht kommen, indem der der Gesundheit nachtheilige Staub mancher Gewerbe meist auf mechanischem Wege beseitigt werden kann. Die Ursachen aber, welche die nachtheilige Beschaffenheit der Luft herbeiführen, sind hauptsächlich von dreierlei Natur: 1) Es findet ein Missverhältniss zwischen den athmenbaren und unathmenbaren Bestandtheilen der Luft statt, indem sie weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff und Kohlensäure ent-

hält, als dem gewöhnlichen Verhältniss entspricht, was z. B. vom längern Athmen vieler Menschen in einem geschlossenen Raume herrühren und durch das Eudiometer ausgemittelt werden kann. 2) Die Zusammensetzung der Luft ist nicht geändert, aber es sind ihr gewisse Gasarten beigemengt, welche eine nachtheilige Wirkung auf das thierische Leben auch dann ausüben, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind. Ihre Gegenwart giebt sich in der Regel durch den Geruch zu erkennen und ihre Entstehung ist meist leicht nachweisbar. 3) Die dritte Abtheilung umfasst diejenigen Zustände der Luft, welche man bezeichnet, wenn von Anwesenheit der Contagien und Miasmen die Rede ist, welche durch Reagentien zwar nicht nachgewiesen werden können, die jedoch in den Bereich der materiellen Einflüsse gehören, da viele derselben durch chemische Agentien in sehr bestimmter Weise vernichtet werden.

Absehen müssen wir hier von den ungewöhnlichen Zuständen der Luft, welche eine Folge grofser Ueberschwemmungen oder morastiger Beschaffenheit des Bodens sind, und über grofse Landstrecken sich ausdehnen. Dieselben lassen sich nicht örtlich, durch chemische Mittel bekämpfen. Das Trockenlegen der Sümpfe und nach Ueberschwemmungen eine möglichst schnelle und vollständige Entfernung des Wassers und des zurückbleibenden Schlammes sind die einzigen in diesen Fällen anwendbaren Mafsregeln.

Die Gase, welche man bis jetzt an Orten, die der Desinfection bedurften, vorzugsweise aufgefunden hat, sind: Wasserdampf, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, die beiden Kohlenwasserstoffgase, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoffammoniak.

Contagien sind Producte gewisser Krankheiten, welche die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit gesunden Organismen dieselben Krankheiten, aus denen sie entstanden sind, hervorzurufen. Sie sind theils flüssig, theils gasförmig und heifsen im letztern Falle Miasmen, die auch in Folge der Fäulniss thierischer oder pflanzlicher Stoffe entstehen können. Die Luft erhält durch dieselben meist einen ganz eigenthümlichen Geruch. Die Stoffe, welche als die Träger der Miasmen anzusehen sind, scheinen stets nur in höchst geringer Menge in der Luft vorhanden zu seyn, so dass alle in Beziehung auf ihre Natur gewonnenen Erfahrungen sich auf wenig Genügendes beschränken. Man weifs, dass Gefäfse, die mit Eis angefüllt an Orte gebracht werden, wo gasförmige Contagien sind, sich auswendig mit Wasser beschlagen, das eine gewisse Menge jener Stoffe enthält. Dasselbe ändert seinen Zustand in jedem Zeitmoment, es trübt sich und geht schnell in Fäulniss über. Dieses Wasser enthält Ammoniak, das ein nie fehlender Begleiter der Contagien ist und durch Sublimatlösung nachgewiesen werden kann.

Die Desinfection geschieht entweder auf mechanischem oder chemischem Wege, oder durch Anwendung beider zugleich.

Auf mechanischem Wege geschieht die Desinfection, indem man aus Räumen und Stoffen die inficirte Luft entfernt und durch frische Luft ersetzt. Zu diesem Zwecke gilt es einen Luftzug zu bewerkstelligen und wo die einfachsten Mittel, wie z. B. das Anbringen von Oeffnungen am Boden von Zimmern und anderen Oeffnungen in der Höhe nicht ausreicht, hat man in den verschiedenen Ländern eine grofse Anzahl künstlicher Einrichtungen erdacht, welche einen Luftwechsel hervorbringen. Namentlich bietet die Lufterneuerung der unteren Schiffsräume Schwierig-

Digitized by Google

keiten dar und seit langer Zeit bedient man sich auf den Schiffen einer ziemlich einfachen Vorrichtung, die ihrer Aufgabe theilweise genügt. Sie besteht in einem cylindrischen nach oben etwas erweiterten Schlauch von starkem Zeug, der durch Reife, die in geeigneten Abständen angebracht sind, offen erhalten wird. Das untere Ende befindet sich in dem Schiffsraum, das obere in freier Luft. Etwas unterhalb des letztern ist eine Oeffnung angebracht, welche dem Wind entgegengestellt wird, der, indem er hindurchstreicht, eine Luftverdünnung erzeugt, wodurch die Luft des Schiffraumes nach aufsen geführt wird. Da bei heftigem Sturm und bei Windstille diese Vorrichtung aufser Wirksamkeit tritt, so sind neben ihr manche andere in Ausführung gekommen. Ihre Einrichtung hat jedoch mit den Principien der Chemie nichts zu thun, und wir beschränken uns deshalb auf die Anführung der betreffenden Literatur. Ueber den wohl am meisten angewendeten Ventilator von Hale und Walbaum, siehe: Kopp Jahrb. d. Staatsarznkd. Bd. 5; über andere Apparate: Günther, die Luftreinigung in den Zimmern und Krankensälen, Aachen 1826; Henke, Zeitschr. f. Staatsarznkd. 1827, Ergänzungsheft 8. S. 36.

Aufser diesen Ventilatoren ist die Wärme ein vorzügliches Mittel zur Bewirkung des Luftzuges, die zugleich den Vortheil bietet, dass sie die Luft austrocknet. Einestheils reicht es schon hin, wenn die Stubenheizungen so eingerichtet sind, dass die Luft aus den Zimmern zum Feuer tritt. Gröfsere Wirksamkeit hat man jedoch durch besonders construirte Oefen zu erreichen gesucht, wohin Meifsner's Mantelofen (med. Jahrb. Oesterreichs. Neue Folge. Bd. 5. Stück 3. S. 336.) und besonders die von Haeberl im Krankenhaus zu St. Max getroffenen Einrichtungen in München zu rechnen sind. (S. dessen System der vollständigen Luftreinigung für den Sommer und Winter. München 1840.) Da das System der Heizung im Sommer zum Theil ganz unanwendbar ist, so muss es immer noch mit anderen Einrichtungen in Verbindung gesetzt werden. Haeberl legte deshalb auf den obern Boden seines Krankenhauses vier, nach den Hauptwindgegenden mündende Luftgänge, welche rechtwinklig in dem von unten aus dem Gebäude aufsteigenden Luftgange endigen. Durch ein einfaches System von Ventilen und Regulatoren, welche der von aufsen auf die Mündung der Luftgänge drückende Wind selbst regelt, versieht diese Vorrichtung ohne menschliche Nachhülfe ihren Dienst (s. das angeführte Werk).

Die Wärme dient auch, um die Luft in Kloaken, Gruben, selbst in Bergwerken zu erneuern, indem man an einer geeigneten Oeffnung derselben ein Feuer anbringt, das nöthigenfalls durch Zugrohre, Kamine verstärkt wird und so einen Luftstrom aufwärts bewirkt, während durch eine zweite Oeffnung frische Luft abwärts in den Raum zugeleitet wird.

Als Desinfection auf mechanischem Wege ist ferner das sogenannte Lüften von Gegenständen zu betrachten, wenn z. B. Bettwerk, Zeuge etc., die bei ansteckenden Krankheiten verwendet wurden, längere Zeit der freien Luft ausgesetzt wurden. Theilweise ist hierher auch das Auswaschen solcher Gegenstände, namentlich des Weifszeuges in Verbindung mit der Bleiche, so wie das Behandeln von Rosshaaren, Bettfedern u. dgl. mit heifsem Wasserdampf zu rechnen.

Die chemischen Desinfectionsmittel richten sich ganz nach der Beschaffenheit der verdorbenen Luft und da die derselben beigemengten Gase vorzugsweise saurer oder alkalischer Natur sind, so sind Alkalien

und Säuren oder Salzbilder die geeignetsten Mittel zur Vernichtung derselben.

Aufserdem sind jedoch noch manche Mittel im Gebrauch, welche nicht so direct wirken wie rein chemische Agentien, nämlich die Räucherungen, wozu Harze, aromatische Hölzer, Blumen, Gewürze, sowie damit bereitete Tincturen und namentlich aromatischer Essig dienen, die auf Kohlen und erhitztes Blech gebracht und in den Krankenzimmern verbreitet werden. Unverkennbar dienen die dadurch entwickelten luftförmigen Producte mehr zur Einhüllung übler Gerüche, als zur Entfernung oder Vernichtung derselben. Doch kann denselben eine reizende Wirkung auf verschiedene Organe nicht abgesprochen werden und insofern mögen sie geeignet seyn, den Widerstand gegen Aufnahme von Contagien in den Individuen zu erhöhen. Hierzu kommt noch, dass bei Verbrennung all der Räuchermittel Säuren, und brenzliche Stoffe entstehen, von denen erstere durch ihre Verbindung mit Ammoniak die Contagien theilweise vernichten, letztere aber durch ihre fäulnisswidrige Wirkung überhaupt zur Luftverbesserung beitragen können. Immerhin bleibt jedoch die Wirksamkeit der Räucherungen von untergeordnetem Werthe.

Indem wir nun die wichtigeren der luftreinigenden Stoffe der Reihe nach betrachten, beginnen wir mit dem alkalischen Desinfectionsmitteln:

Alkalien. Die verdünnten Auflösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien (Lauge) dienen zum Aufwaschen der Fufsböden, des Holzwerkes, zum Auswaschen von Leibgeräth etc. während und nach dem Herrschen contagiöser Krankheiten. Obgleich ihre Wirksamkeit vorzugsweise nur in einer mechanischen Entfernung schädlicher Stoffe besteht, so dienen doch namentlich die ätzenden Alkalien zur Sättigung saurer Exhalationen (Kohlensäure) und saurer Schweifse (Milchsäure). Für Taucher wird die Absorption der in der Glocke enthaltenen Kohlensäure durch Aetzkali und Entwicklung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kali empfohlen, so dass sie stundenlang unter Wasser bleiben können.

Aetzkalk. Derselbe findet eine sehr wichtige Anwendung zur Befreiung der Räume von Kohlensäure. An Orte, wo viele Menschen *leben* oder wo viel Kohle bei mangelhaftem Luftzug verbrannt wird, stelle man frischgebrannten Kalk, den man von Zeit zu Zeit ersetzt. Keller, Brunnen, Gruben, auf deren Boden Kohlensäure sich angesammelt hat, werden am besten von derselben befreit, wenn zu Milch gelöschter Kalk in dieselben gegossen wird, so lange bis ein hinabgelassenes Licht nicht mehr erlischt. Das Uebertünchen der Zimmer mit Kalkmilch trägt ebenfalls zur Fixirung luftförmiger Säuren bei. Der Aetzkalk kann dagegen nicht zur Desinficirung von Kloaken benutzt werden, denn obgleich er die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff bindet, so entwickelt er auf der andern Seite Ammoniak, dessen Anwesenheit jene Orte nicht minder unzugänglich macht.

Säuren und Salzbilder als Desinfectionsmittel.

Chlor. Von allen Desinfectionsmitteln ist es das am energischsten wirkende, indem es durch seine grofse Verwandtschaft zum Wasserstoff ganz vorzüglich leicht irgend welche in der Luft befindliche Stoffe zerstört. Namentlich gegen Contagien und Miasmen mit ammoniakalischer Basis, gegen das Ammoniak, das Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas

und das Schwefelwasserstoffammoniak der Kloaken zeigt es die entschiedenste Wirksamkeit. Dasselbe wurde zuerst von Fourcroy vorgeschlagen und von Guyton-Morveau als das wirksamste Mittel erkannt (s. dessen: *Traité des moyens de désinfecter l'air etc.* Paris 1805. 3. Aufl. auch in's Deutsche übersetzt). Die Anwendung des Chlors beschränkt sich jedoch fast ganz auf solche Orte, wo keine Menschen sich aufhalten, denn wegen seiner nachtheiligen Wirkung auf die Organe des Athmens ist es in Krankenzimmern nur unter grofser Einschränkung zuzulassen. Nach Christison's und Turner's Versuchen sterben Pflanzen, die 24 Stunden in einer Atmosphäre verweilen, die nur $^1/_{20000}$ Chlor enthält, vollständig ab.

Die Entwicklung des Chlorgases geschieht aus den geeigneten Gemengen von Braunstein mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder von Braunstein mit Salzsäure, oder chlorigsauren Salzen mit Salzsäure nach den bei Chlor und Chlorräucherung gegebenen näheren Bestimmungen. Für einen Raum von 40 Fufs Länge und 20 Fufs Breite schlägt G. M. ein Gemenge von 10 Unzen Kochsalz, 2 Unzen Braunstein und 18 Unzen Schwefelsäure vor, die mit 4 Unzen Wasser verdünnt wird. Das Gemenge wird in einer irdnen Schüssel an den zu reinigenden Ort gestellt, alle Zugänge der Luft verschlossen und erst nach 10 bis 12 Stunden wieder geöffnet. In der Kälte wird aus obigem Gemenge nur ein Theil des Chlors entwickelt, beim Erwärmen reicht eine weit geringere Menge desselben aus. Die Gasentwicklung geschicht allmälig, während die beiden anderen Gemenge eine rasche Entwicklung gewähren.

Die unterchlorigsauren Salze (Chlorkalk, Bleichsalze) sind wegen ihrer Zersetzbarkeit durch die schwächsten Säuren Quellen des Chlors und daher häufig angewendete Desinfectionsmittel. Namentlich werden Auflösungen des Chlorkalks entweder für sich, oder mit etwas Salzsäure versetzt in Krankenstuben gestellt, auch zum Aufwaschen der Fufsböden, Zeuge etc. verwendet, oder auch, um in Fäulniss übergegangene Leichen etc. zu desinficiren.

Das Chlor ist wenig geeignet zu Desinfectionen von Gegenständen, die wie Briefe, gefärbte Stoffe etc. unter der zerstörenden Wirkung desselben allzusehr leiden würden. Es ist klar, dass das Chlor seine Wirksamkeit in Fällen versagt, wo Kohlensäure oder Stickstoffgas die Luft verunreinigen. Es giebt ferner gewisse Contagien, auf welche das Chlor nicht die geringste Einwirkung zu haben scheint, wie z. B. das des gelben Fiebers, dessen Verheerungen man 1803 — 1804 in Cadix, Malaga und Carthagena vergebens durch Chlor zu bekämpfen suchte. Ebenso hat es der Verbreitung der Cholera keine Grenzen zu setzen vermocht. Siegel's luftreinigende Kugeln: 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. trockne Thonerde, 1 Thl. Eisenvitriol und 3 Thle. Braunstein werden mit Wasser zu Kugeln geformt; sie entwickeln auf glühende Kohlen gelegt Chlor.

Schweflige Säure. Sie wird zum Desinficiren angewendet, indem man Schwefelspahn, oder ein Gemenge von Schwefel und Salpeter im gegebenen Raume verbrennt, oder indem man kleinere Gegenstände in einen Kasten bringt, den man mit schwefliger Säure erfüllt. Sie wirkt, theils indem sie Ammoniak neutralisirt, theils indem sie im Stande ist, mit Contagien directe Verbindungen einzugehen, wie mit den Farbestoffen. Auch Schwefelwasserstoff zerlegt sich mit schwefliger Säure leicht in Schwefel und Wasser. Sie kann jedoch an Orten, wo Lungenleidende sich befinden, nicht angewendet werden, da sie heftig zum Husten reizt.

Schwefelsäure ist wegen ihrer geringen Flüchtigkeit zur Desinfection nicht geeignet.

Essigsäure wird sehr häufig angewendet, indem man Essig in offenen Gefäfsen kocht, oder ihn auf Kohlen, erhitztes Blech u. s. w. sprengt. Der Wirkung aromatischen Essigs ist bereits Erwähnung gethan. Kleist's luftreinigendes Pulver: 18 Thle. saures schwefelsaures Kali, 5 Thle. essigsaures Bleioxyd, 3¼ Thle. Braunstein, entwickelt beim Erhitzen Essigsäure und Sauerstoffgas.

Salzsäure und Salpetersäure, im gasförmigen Zustande, sind nächst dem Chlor wohl die wirksamsten Agentien gegen Contagien und Miasmen, und Guyton-Morveau bediente sich der ersteren mit vollständigstem Erfolg zur Desinficirung der Kirche von Dijon 1773. Sie wird entwickelt, indem man 15 Thle. Kochsalz mit 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergiefst. Wärme unterstützt die Entwicklung. Dämpfe von Salpetersäure bereitet man aus einem Gemenge von gleichen Theilen Salpeter und concentrirter Schwefelsäure. An Orten, wo Menschen sich aufhalten, vermeidet man die Erhitzung dieses Gemenges, weil sonst ein Theil der Salpetersäure zersetzt wird und die dadurch entstehende salpetrige Säure die Lungen heftig angreift.

Als Desinfectionsmittel, welche nicht unter die obigen Gruppen gebracht werden konnten, sind noch zu bemerken: Die Kohle, das Schiefspulver und die Hitze, insofern letztere nicht Luftwechsel, sondern Zersetzung bewirken soll.

Die Kohle besitzt im hohen Grade das Vermögen in ihren Zwischenräumen gasförmige Körper zu verdichten. Nach Saussure absorbirt 1 Volum unter Quecksilber gelöschter Buchsbaumkohle 90 Vol. Ammoniak; 55 Vol. Schwefelwasserstoffgas; 35 Vol. Kohlensäuregas u. a. m. woraus ihre grofse Wirksamkeit erhellt, wenn in Krankenstuben, Schulstuben u. s. w. öfter Körbe mit frisch ausgebrannten Holzkohlen gebracht werden. Wird die Kohle gepulvert, so vermindert sich ihr Absorptionsvermögen. Auch Flüssigkeiten, in welchen Gase aufgelöst sind (fauligen Wassern, übelriechenden Wunden, Eiter u. drgl.), lassen sich dieselben theilweise oder gänzlich entziehen.

Das Schiefspulver wird namentlich in der Marine als Desinfectionsmittel angewendet, indem öfter ein Theil desselben in den Zwischendecken abgebrannt wird. Eine Luftverbesserung kann dabei insofern unmöglich entstehen, als die gasförmigen Verbrennungsproducte des Schiefspulvers Stickstoffgas und Kohlensäure sind, so dass in den Gängen frischgesprengter Minen Erstickungsfälle vorkommen können. Wenn daher diese Operation überhaupt Nutzen gewährt, so geschieht dies durch den aus der raschen Ausdehnung der Luft entstehenden Luftwechsel.

Die Hitze könnte als chemisches Zersetzungsmittel in solchen Fällen wichtige Dienste leisten, wo Chlor und Säuren eine Zerstörung der zu desinficirenden Stoffe bewirken, wie z. B. bei Briefen u. drgl. m. Es liegen jedoch keine bestimmt nachgewiesenen Erfolge in dieser Beziehung vor. Henry fand bei deshalb angestellten Versuchen, dass Zeuge aus Wolle und Baumwolle, 2 — 3 Stunden lang einer Hitze von 64 bis 68° R. ausgesetzt, ganz mürbe wurden, jedoch im Kalten nach einigen Tagen ihre früheren Eigenschaften vollständig wieder erlangten. Das Ansteckungsvermögen der Kuhpockenlymphe wird bei 48° R. schon zerstört.

Ueber die Desinficirung von Räumen, die mit Quecksilberdampf erfüllt sind, wie Bergwerke und z. B. Schiffe, wo beim Transport durch

Bersten der Gefäfse Quecksilber ausläuft, finden sich keine Beobachtungen. Eine stete und angemessen starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff sollte vom theoretischen Standpunkte aus in diesen Fällen am zweckmäfsigsten erscheinen. *S.*

Desmin s. Stilbit.

Desoxydiren, Sauerstoff entziehen, kommt mit dem Phlogistisiren der älteren Chemiker überein. *P.*

Desrosne'scher Apparat. Eine von den zahlreichen Vorrichtungen, welche in Vorschlag und Ausführung kamen, um in der Branntweinbrennerei die erste Destillation mit der zweiten, der Rectification des erhaltenen Products, zu vereinigen. Das Princip, das dem Apparate zum Grunde liegt, ist das bekannte, dass aus einem Gemisch von Alkohol- und Wsserdämpfen durch nur theilweise condensirend wirkende Abkühlung vornehmlich die Wasserdämpfe verdichtet werden, während alkoholreichere Dämpfe bleiben. Hiervon wird im vorliegenden Falle dadurch Anwendung gemacht, dass die Dämpfe in einer Art verlängertem Helm aufsteigen und hier ihre Temperatur etwas erniedrigt wird, so dass die verdichtete wässerigere Flüssigkeit in die Destillirblase zurückläuft. Ursprünglich war **Desrosne's** Vorrichtung nur für die Destillation des Weines bestimmt, ihre Anwendung wurde aber später auch auf die Destillation von Maische ausgedehnt. Unterschieden von anderen, auf der gleichen Thatsache beruhenden, complicirten Brenngeräthen, ist das **Desrosne'sche**, dadurch, dass kein Abkühlwasser gebraucht wird, sondern dass der Wein (resp. die Maische) selbst die abkühlende Flüssigkeit ist. Wenn von jenen Apparaten auch einige eine ähnliche Einrichtung haben, so findet diese doch nur in dem Sinne statt, um den Wein oder die Maische vorzuwärmen; in dem fraglichen Apparate aber begegnen die Dämpfe in dem oben schon erwähnten senkrechten Fortsatze des Helms dem tropfenweise herabfallenden Weine selbst. Gerade dieser Theil des Apparats, die sogenannte *colonne distillatoire* macht das Eigenthümliche und vorzüglich Wirksame desselben aus, denn 1) wird dadurch aus den Dämpfen eine wasserreichere Flüssigkeit condensirt und fliefst in die Blase zurück, und 2) wird dem Weine (der Maische), schon ehe er in die Destillirblase gelangt, ein Theil seines Alkoholgehaltes entzogen und mit den alkoholreicheren Dämpfen in die vollständig condensirenden Theile des Apparats fortgeführt. S. übrigens **Destillation.** *B—y.*

Destillation (*Destillatio — Distillation*, von *destillare*, abtröpfeln) ist eine wahrscheinlich schon den alten Arabern bekannt gewesene wichtige chemische Operation, wodurch eine oder mehrere, in irgend einem Gemische enthaltene, flüchtige Materien durch Verdampfen ausgetrieben und in einem passenden Apparate durch Abkühlung wieder tropfbar flüssig gemacht und aufgesammelt werden. Da die verdichtete Materie stets tropfbar flüssig erhalten wird, nennt man die Destillation auch **nasse Destillation**, zum Unterschied von der ihr ähnlichen **Sublimation**, wobei man die verdichteten Dämpfe im festen Zustande erhält, sowie zum Unterschied von der **trocknen Destillation**, womit man eine gewisse Classe chemischer Zersetzungen durch die Wärme bezeichnet.

In ihrer reinsten Gestalt hat die Destillation blofs Scheidungen schon fertig gebildeter Flüssigkeiten von minder oder gar nicht flüch-

tigen Materien zum Gegenstande und ist ein rein physikalischer Process; allein sehr häufig steht die Destillation in enger Verbindung mit einem chemischen Process, durch welchen die zu destillirende Flüssigkeit in dem Destillirapparate erst gebildet wird (Darstellung der Salpetersäure, Essigsäure u. s. w.). — Zu den Destillationen zählt man auch die Absorptionen gewisser, erst bei sehr niedriger Temperatur verdichtbaren Gase, durch Flüssigkeiten, welche man in etwas veränderten Destillationsapparaten vornimmt (Salmiakgeist, Salzsäure u. s. w.), und gebraucht den Ausdruck destilliren hier und da auch gleichbedeutend mit digeriren und maceriren, z. B. Jasminblüthe mit Oel in der Sonne destilliren. Die destillirte Flüssigkeit heifst Destillat, destillirtes Wasser, abgezogenes Wasser, und wenn sie geistiger Natur ist, abgezogener Geist, gebranntes Wasser, Branntwein. Von einer destillirenden Flüssigkeit sagt man, sie destillire über, gehe über, werde gebrannt, abgezogen, übergezogen, z. B. über Gewürze abgezogen, damit sie deren Geschmack und Geruch annehme. Wiederholt man die Destillation mit dem Destillat und den schon einmal gebrauchten Gewürzen etc., oder neuen, so heifst dies cohobiren; wird dagegen das Destillat nochmals für sich allein der Destillation unterworfen, um dasselbe vollkommen von minder flüchtigen Materien zu befreien, so heifst dies rectificiren, wie z. B. beim Branntwein, wo dann das zuerst übergehende stärkere Destillat Vorlauf, das später kommende schwächere Nachlauf genannt wird.

Was bei der Destillation zurückbleibt, heifst Rückstand. Phlegma ist der wässrige Rückstand von der Destillation geistiger Flüssigkeiten und Todtenkopf, *Caput mortuum*, nannten die alten Chemiker einen trocknen, weiter keinen besondern Werth mehr habenden, Rückstand.

Der Apparat, in welchem die Destillation vorgenommen wird, hat nach seinen Functionen 3 Theile, nämlich das Siedegefäfs, in welchem die Verdampfung der flüchtigen Flüssigkeit vor sich geht, die Kühlvorrichtung, Condensator, in welchem sich die Dämpfe der Flüssigkeit wieder verdichten, und die Vorlage, in welcher sich das Destillat ansammelt. Diese 3 Theile sind bei den Destillationsapparaten entweder alle einzeln, oder in 2 Stücken vorhanden, wo dann eins derselben die Functionen des fehlenden mit zu übernehmen hat. Nicht selten besteht auch Alles aus einem Stück. Bei der Wahl des Apparates muss man in Bezug auf Form und Material desselben, je nach der Natur der zu destillirenden Flüssigkeit alles berücksichtigen, was die Destillation erleichtern oder erschweren kann (vrgl. die Art.: Abdampfen, Verdunsten, Sieden, Condensation, Absorption, Bad).

Die alten Chemiker unterschieden nach der Richtung, welche der übergehende Dampf zu nehmen hatte, 3 Arten von Destillation und legten denselben mitunter einen mysteriösen Werth bei. Es waren:

1) die gerade oder aufsteigende, *destillatio per adscensum* (in Kolben und Helm oder Blase und Hut).

2) die seitliche, schiefe oder schräge, *d. per latus* (in Retorten mit Vorlage) und

3) die absteigende oder senkrechte, *d. per descensum* (in bedeckten Tiegeln mit durch deren Boden gehenden offenem Rohr).

Die Destillation ist eine Scheidungsmethode, durch welche man zwar selten quantitative Scheidungen, sondern nur die Reindarstellung des Destillats oder des Rückstandes bezweckt. Es möchte daher angemessener seyn, sie nach den verschiedenen Fällen zu betrachten, welche je nach der Natur der zu scheidenden Materien vorkommen können, als nach obiger Eintheilung, welche sich mehr auf die Destillationsapparate, als auf die Destillation selbst bezieht.

Scheidungen einer flüchtigen Flüssigkeit von einer nicht flüchtigen tropfbar flüssigen oder festen Materie.

Derartige Destillationen kommen in chemischen und pharmaceutischen Laboratorien sehr häufig vor. Beispiele sind: die Destillation der Schwefelsäure, Salpetersäure, des Quecksilbers, der Auflösungen von Salzen, Alkaloiden, Harzen etc. in Weingeist oder Aether, der ätherischen Oele, um dieselben von darin aufgelösten Harzen, Stearoptenen, zu befreien. Man führt sie gröfstentheils in Retorten aus, welche man meistens von Glas etc., aber auch von Porzellan, gebranntem Thon, Eisen, Blei, Silber und Platin hat. Die gläsernen Retorten haben die in Fig. 21 und 22 abgebildeten Formen. *a* ist der Bauch, dessen unterer Theil *b* der Boden, der obere Theil *c* das Gewölbe heifst. *d* ist der Hals. Derselbe muss bei seinem Ursprung etwas bauchig aufgeblasen seyn, damit er viele Dämpfe fassen kann, und sich von da an allmälig nach seiner Mündung verengern. Bei aufrechter Stellung des Bauchs muss der Hals unter einem Winkel von etwa 60 — 70° geneigt liegen und bei *e* mit dem Bauche eine ziemlich scharfe Kante bilden, damit von dem im Halse Verdichteten nichts in den Bauch zurückfliefsen kann. Die Kante darf jedoch auch nicht zu scharf seyn, weil die Retorten sonst bei nicht vollkommener Verkühlung an dieser Stelle leicht reifsen. Am besten ist sie, wenn man noch etwa knapp den kleinen Finger anlegen kann. Damit nicht bei dem Kochen in die Höhe Gespritztes in den Hals fliefsen und das Destillat verunreinigen könne, muss der höchste Punkt des Gewölbes sich nahe über der Kante *e* befinden. Die in die Retorte zu bringenden Flüssigkeiten oder trockne Pulver füllt man, damit nichts davon im Halse hängen bleibe, durch ein Glasrohr ein, welches man in den Hals bis auf das Gewölbe stellt, wie Fig. 23 es zeigt.

Fig. 21.

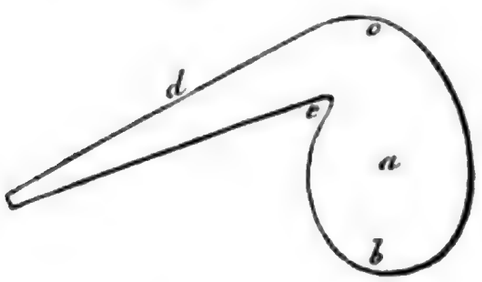


Fig. 22.

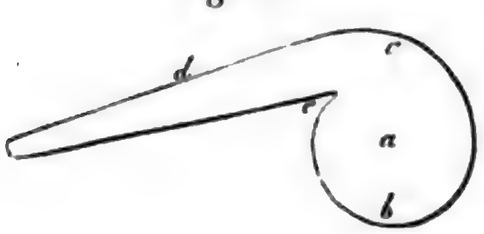
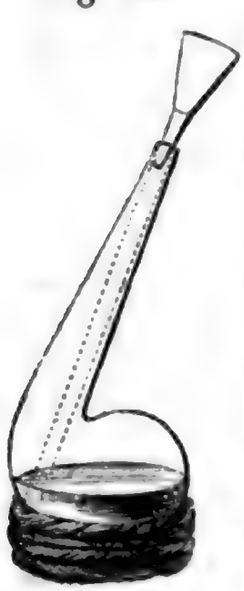


Fig. 23.



Zum Einfüllen, sowie auch um während der Destillation nachgiefsen zu können, oder auch um ein Sicherheitsrohr hindurch zu stecken, sind die Retorten oft an dem Gewölbe mit einer Oeffnung, dem Tu-

Digitized by Google

bulus (Fig. 24) *a*, versehen, den man mittelst eines Korkes oder eingeschliffenen Glasstöpsels verschliefsen kann. Letzterer Verschluss ist selten nöthig und veranlasst leicht ein Zerspringen des Tubulus-Mundstückes, wenn die Retorte erhitzt wird. Das Mundstück wird nämlich früher warm, als der Stöpsel, erweitert sich durch die Ausdehnung und lässt den letztern tiefer einsinken, welcher dann, wenn er später sich auch ausdehnt, das Mundstück zersprengt, was auch geschehen kann, wenn bei dem Wiederabkühlen das Mundstück sich schneller zusammenzieht, als der Stöpsel. Man lüpfe daher den Stöpsel von Zeit zu Zeit und nehme ihn nach beendigter Destillation ganz heraus. — Man hat die Retorten von zweierlei Form. Die deutschen Retorten haben einen kugeligen Bauch, wie Fig. 22, die französischen einen birnförmigen, wie Fig. 21. In den ersteren besitzt ein gleiches Quantum Flüssigkeit neben geringer Höhe eine gröfsere Fläche nach oben, so wie nach der Feuerseite zu, als in den letzteren. Obgleich die Gröfse der Oberfläche auf die Quantität des beim Sieden gebildeten Dampfes ohne Einfluss ist, geht doch dasselbe in den französischen Retorten nicht so ruhig und leicht von statten, als in den deutschen. Da der am Boden sich bildende Dampf aufser dem Drucke der Atmosphäre noch den der höhern Flüssigkeitssäule zu überwinden hat, siedet die Flüssigkeit erst bei einer etwas höhern Temperatur, die Dampfblasen steigen mit mehr Gewalt in die Höhe und zerplatzen an der kleinern Oberfläche sich zusammendrängend unter stürmischem Wallen, wodurch leicht Theile der Flüssigkeit übergespritzt werden. Als Vorlage, die zum Theil als Kühlvorrichtung dient, gebraucht man zu den Destillationen aus Retorten untubulirte oder tubulirte Kolben. Es sind kugelförmige Gefäfse mit langem, etwas weitem geraden Halse (Fig. 24 *b* und Fig. 25 *b*). Sie heifsen nach ihrer Gröfse Scheidekolben, Kolben, Recipienten, Ballons.

Fig. 24.

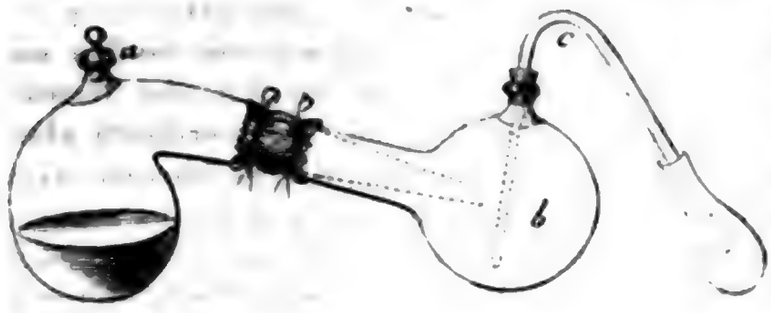
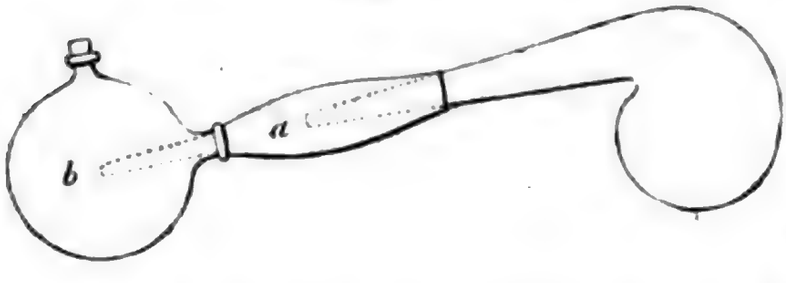


Fig. 25.



Man steckt den Hals der Retorte so weit in den Kolben, dass die Mündung des Halses sich in dem Bauche des Kolbens befindet. Ist der Hals des Kolbens zu lang oder zu eng, so wird er vorher abgesprengt oder man verbindet denselben mit der Retorte durch einen Vorstofs, eine etwas bauchige, an einem Ende weite, an dem andern Ende in eine dünne lange Spitze ausgezogene Röhre *a* (Fig. 25). Man wendet den Vorstofs besonders dann an, wenn man statt des Kolbens eine tubulirte Glaskugel nehmen will. Verdichtet sich das Destillat leicht, wie z. B. die Salpetersäure, so braucht man die Fuge zwischen dem Halse der Retorte und des Kolbens nicht weiter zu verwahren, im entgegengesetzten Falle verbindet man sie mit

nassgemachter Blase, einem Streifen Caoutschuk, Wachstaffent, Papier und Kleister oder man verkittet sie mit einem Lutum.

Wenn es die Natur des Destillats erlaubt, kann man über die Oeffnung weithalsiger Kolben eine nasse Blase festgespannt binden und durch ein rundes in dieselbe geschnittenes Loch den Hals der Retorte stecken. Die Blase legt sich dicht an denselben an. Da hierdurch aber, wie durch die vorigen Mittel, der Apparat luftdicht verschlossen wird, muss man einen tubulirten Kolben nehmen, in dessen Tubulus man einen gläsernen Heber *c* (Fig. 24) mittelst eines durchbohrten Korkes so befestigt, dass derselbe sich bei gutem Verschluss noch leicht tiefer in die Vorlage schieben oder herausziehen lässt. Im Anfang der Destillation gestattet derselbe der durch die Wärme ausgedehnten Luft ungehinderten Austritt; sobald aber etwas Flüssigkeit übergegangen ist, wird er durch dieselbe verschlossen. Diese Einrichtung erlaubt, von Zeit zu Zeit etwas von dem Destillat aus dem Kolben herausnehmen zu können, ohne dass man denselben abnehmen muss. Zu dem Ende schiebt man den Helm tiefer in das Destillat und unterbricht auf einige Augenblicke die Abkühlung der Dämpfe, welche dann das Destillat durch den Heber in ein untergesetztes Gefäfs treiben. — Bequemer ist indessen nach Berzelius ein Kolben, welcher dem Tubulus gegenüber eine lange Röhre hat, die man in eine beliebige Flasche reichen lässt, wie Fig. 26 a zeigt. Wenn nichts daran gelegen ist, dass das Destillat mit einem Korkstöpsel in Berührung kommt, kann man statt des mit einer angeblasenen Glasröhre versehenen Kolbens einen gewöhnlichen tubulirten Kolben nehmen, in dessen Tubulus man mittelst eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre einsetzt und den Kolben mit dem Tubulus nach unten gekehrt mit der Retorte verbindet (siehe Fig. 26 b). Die Glasröhre befestigt man mittelst eines zweiten durchbohrten Korkes in eine untergestellte Flasche, welche dann zugleich den Kolben trägt. In letzterm Kork muss man jedoch, um die Luft auszulassen, eine Kerbe einschneiden, oder wenn sich bei der Destillation zugleich nicht verdichtbare ungesunde Dämpfe entwickeln, kann man durch eine zweite Oeffnung des Korkes eine gebogene Barometerröhre einsetzen, durch deren längern Schenkel man die Dämpfe in's Freie, oder in einen Rauchfang *c* leitet (Fig. 26 b). Durch die bei der Verdichtung frei werdende latente Wärme der Dämpfe wird der Retortenhals, so wie der Kolben, bald so heifs, dass dieselben die Dämpfe nicht mehr bis zur Verdichtung abkühlen können. Man legt daher den Kolben in eine Schüssel auf einen Strohkranz und giefst kaltes Wasser darauf; oder lässt dasselbe aus einem darüber gestellten, mit einem Hahn versehenen Gefäfse in einem dünnen Strahl ununterbrochen darauf fliefsen. Damit sich dasselbe

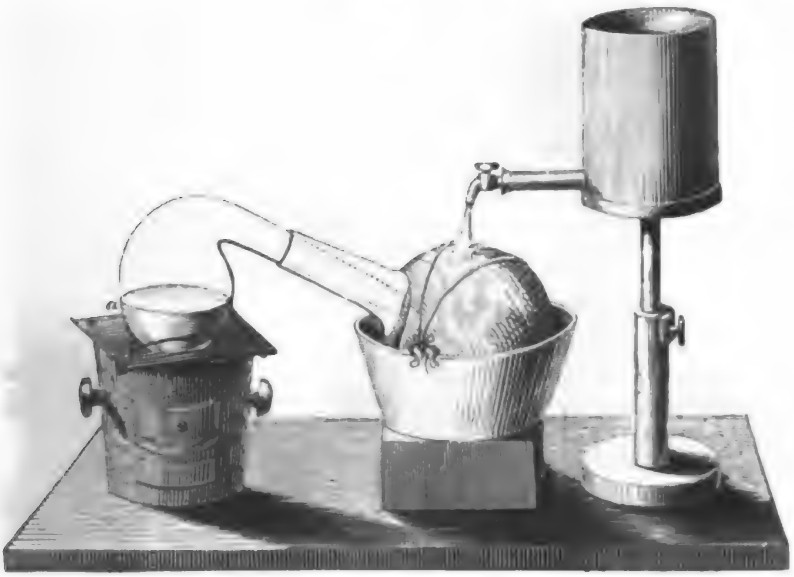
Fig. 26 a.

Fig. 26 b.

Digitized by Google

gleichförmig über den Kolben ausbreite, umwickelt man ihn mit grober Leinwand, einem Netz, oder mit Werg. Fig. 27 zeigt eine solche

Fig. 27.



Vorrichtung. Im Winter legt man Schnee oder zerstofsenes Eis darauf. Damit der Kolben nicht durch das sich in der Schüssel sammelnde Wasser hebe, bindet man ihn an der Schüssel fest, die zu dem Ende am Rande einige Löcher, oder, wenn sie von Blech ist, einige angelöthete Ohren haben kann.

Destillationen sehr flüchtiger Flüssigkeiten oder solcher, welche beim Sieden stark spritzen, führte man früher in Kolben mit einem aufluirten oder mit dem Kolben aus einem Stück geblasenen Helm aus. Der Helm war oft mit einem Tubulus versehen und konnte nur durch aufgelegtes feuchtes Papier oder feuchte Leinwand abgekühlt werden.

Fig. 28.

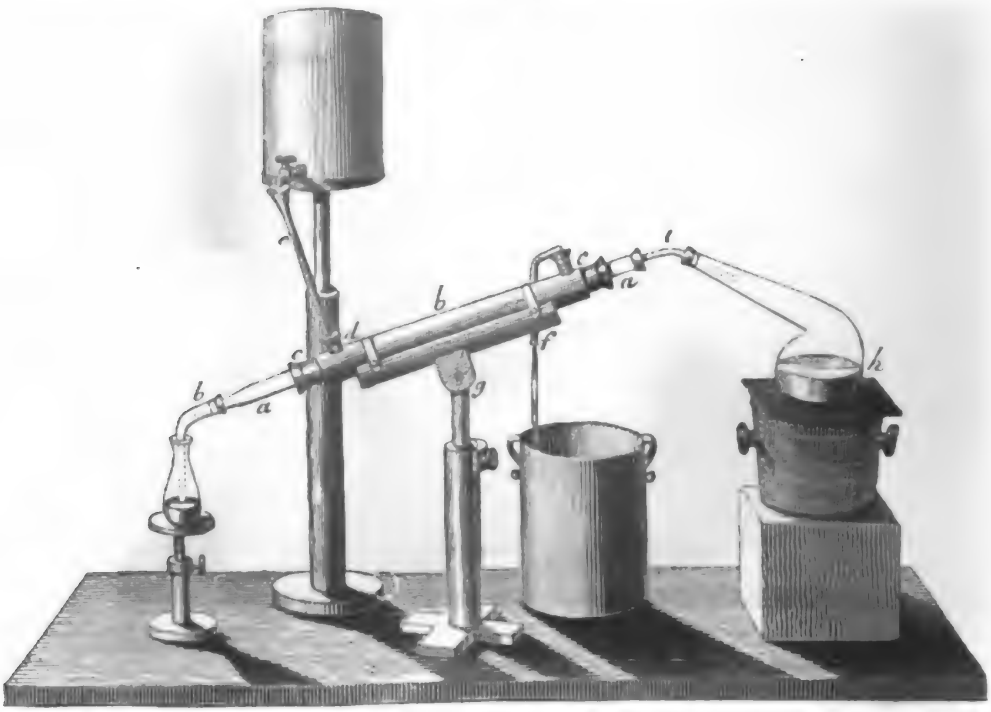
Fig. 28 zeigt diesen Apparat, den man nur in wenigen Laboratorien mehr findet. Er hiefs Alembik.

Die Kolben besitzen im Verhältniss zum Inhalt eine geringe Oberfläche und es ist deshalb schwer, auch bei Anwendung von Schnee oder Eis, sehr flüchtige Flüssigkeiten vollkommen in denselben zu verdichten.

Liebig hat einen Apparat beschrieben, welcher selbst bei raschen Destillationen sehr flüchtiger Flüssigkeiten vollkommen abkühlt. Fig. 29 zeigt ihn aufgestellt; das Hauptstück desselben ist eine $2\frac{1}{2}$ bis 3 Schuh lange und etwa 1 Zoll weite Glasröhre *a* (Fig. 29) von nicht zu dickem Glas, welche an dem einen Ende sich allmälig verenget und an dem andern ein wenig ausgerandet, oder wenigstens vor der Glasbläserlampe oder im Kohlenfeuer so stark er-

hitzt wurde, dass die scharfen Kanten des Schnitts abgerundet sind und

Fig. 29.



hineingesteckte Korkstöpsel nicht davon zerschnitten oder rauh werden (dasselbe geschieht mit allen Glasröhren des Apparats). Dieses Rohr wird mittelst zweier durchbohrten Korkstöpsel in einem etwa 3 Zoll weiten lackirten Cylinder von Weifsblech oder Zinkblech *b* luftdicht befestigt. Der Cylinder hat an seinen beiden Enden kurze engere Ansätze *c*, damit man keine allzugrofsen Körke nehmen muss, und zunächst derselben auf einer Seite an beiden Enden kurze Ansatzröhrchen, um ebenfalls mittelst Kork in das eine einen langen Blech- oder Glastrichter *e*, in das andere eine 3schenklich gebogene Glasröhre einsetzen zu können. Der Apparat wird in geneigter Stellung in die Rinne eines hölzernen Stativs *g* gelegt und kann darin höher oder niedriger und mehr oder weniger geneigt gerichtet werden. Durch ein Zwischenstück aus einer gebogenen Glasröhre *i* wird die Kühlröhre mit dem nach oben gerichteten Retortenhalse oder mit einem Glaskolben verbunden, in welchem sich die zu destillirende Flüssigkeit befindet. Dass bei dieser Stellung ein Uebers pritzen kaum möglich ist, sieht man auf den ersten Blick. Durch den in eine lange gebogene Röhre endigenden Vorstofs *h* leitet man das Destillat in eine untergestellte Flasche, die man jeden Augenblick wechseln kann, und durch Eintauchen des Vorstofses in das Destillat lässt sich der Zugang der Luft in das Kühlrohr absperren. Aus einem blechernen Gefäfse mit Hahn, welches auf einem Stativ höher oder niedriger gestellt werden kann, lässt man fortwährend kaltes Wasser in den Trichter *e* fliefsen, welches in dem Kühlcylinder *b* das warm gewordene Wasser in die Höhe und durch das Rohr *f* heraustreibt. Man regulirt den Wasserzufluss so, dass der Kühlcylinder sich zunächst bei *f* und bei Destillation von Flüssigkeiten mit hohem Sied-

punkt noch etwas weiter abwärts, lauwarm anfühlt, damit das Glasrohr durch die allzugrofse Temperaturdifferenz seiner innern und äufsern Fläche bei dem Eintritt der Dämpfe nicht zerspringe. Man kann bei Anwendung dieser Kühlvorrichtung bei den angegebenen Dimensionen ohne Verlust so rasch destilliren, dass Aether in einem dünnen Strahle aus dem Vorstofse abfliefst. Wünscht man eine noch stärkere Abkühlung, so werden 2 Apparate ineinander gesteckt. Eine grofse Annehmlichkeit dieses Apparats ist die Entbehrlichkeit alles Lutirens, denn da alle Apparatstücke einen kleinen Durchmesser haben, kann man einen vollkommen dichten Verschluss leicht durch Körke allein herstellen. Bei Destillation von Salpetersäure lässt man die Verbindungsröhre *i* 10 Zoll in den Hals der Retorte und das Kühlrohr hineinreichen, wodurch die Körke vor der Einwirkung der Salpetersäure während der Destillation geschützt bleiben. In kleinerm Maafsstabe angefertigt, ist dieser Apparat sehr bequem zu Destillationen sehr kleiner Mengen Flüssigkeit. Man macht dann alles aus Glas und setzt die Röhren zum Ein- und Abfluss des Kühlwassers in die Körke neben die Kühlröhre ein.

Fig. 30.

Fig. 30. Man befestigt ihn in einem Retortenhalter, oder hält ihn mit der Hand.

Bei dem Sieden von Flüssigkeiten in Glasgefäfsen findet oft eine Erscheinung statt, welche besonders bei den Destillationen recht hinderlich seyn kann. Die Flüssigkeit kommt nämlich erst bei einer Temperatur zum Kochen, welche dem Siedpunkte der Flüssigkeit, abgesehen von der Erhöhung desselben durch eine höhere Flüssigkeitssäule, um einiges übersteigt. Nach Marcet schwankt der Siedpunkt des Wassers in Glasgefäfsen gewöhnlich zwischen 100,2° und 102°, kann aber selbst bis zu 106° steigen, wenn einige Zeit lang Vitriolöl oder Kalilauge in dem Gefäfse war. Die am Boden desselben entstehenden Dampfblasen haften dann an der Oberfläche des Glases, lösen sich erst, wenn sie eine gewisse Gröfse erreicht haben, gewissermafsen mit Widerstreben davon ab und verursachen nun, indem sie mit Heftigkeit aufsteigen, das bekannte Aufstofsen, welches bei Flüssigkeiten mit hohem Siedpunkte, wie Salpetersäure, besonders stark ist. Nicht allein kann dadurch ein Theil der Flüssigkeit in die Vorlage überspritzen, sondern die Retorte, welche bei jedem Stofs in die Höhe fährt, kann bei dem Zurückfallen auf die Unterlage auch zerschlagen werden. — Es zeigt sich diese Erscheinung, welche nach Marcet einer nach der Natur des Materials, woraus die Gefäfse gemacht sind, ungleich starken Anziehung zuzuschreiben seyn möchte, in Metallgefäfsen gar nicht, oder nur in geringem Grade und kann auch in Glasgefäfsen ganz vermieden werden, wenn man in dieselben Spiralen von Platin, Silber, Eisendraht, Körner von Osmium-Iridium, Eisenfeile oder Kohlenstückchen wirft, an deren Oberfläche die Dampfbildung dann ruhig und bei dem wahren Siedpunkte der Flüssigkeit stattfindet. Man hüte sich aber, diese

Körper in eine bereits siedende Flüssigkeit zu werfen. Es würde dadurch ein explosionartiges Aufkochen entstehen und ein grofser Theil der siedenden Flüssigkeit aus der Retorte geschleudert werden, was bei leichtentzündlichen Flüssigkeiten nicht ohne Gefahr wäre. Ein ähnliches Aufstofsen, welches sich durch die eben angegebenen Mittel nicht, oder nur unvollkommen, beseitigen lässt, findet bei der Destillation solcher Flüssigkeiten statt, welche im Verlauf des Einkochens Salze, oder andere feste Körper in Gestalt eines feinen schweren Staubs absetzen, wie z. B. mit Silbersalpeter gefällte Salpetersäure, aus welcher sich, wenn sie nicht lange genug gestanden hat, Chlorsilber und Schwefelsäure, aus welcher sich häufig schwefelsaures Bleioxyd absetzt (vrgl. Art.: Abdampfen Bd. I. S. 3). Bei solchen Destillationen setzt man die Retorte auf einen dünnen elastischen Dreifufs von Draht, oder auf ein Körbchen von Drahtgeflecht (damit sie bei etwaigem Aufstofsen durch das Zurückfallen nicht zerbreche) in die runde Oeffnung eines leeren Schmelztiegels, den man mitten in den Ofen stellt und das Feuer rund um denselben herumlegt, so dass die Flüssigkeit nur von der Seite und nicht vom Boden aus kochen kann, wo sich das Pulver absetzt. Berzelius setzt bei der Destillation der Schwefelsäure die Retorte in die Oeffnung eines oben abgeschnittenen Kegels von Eisenblech, so dass $\frac{1}{3}$ derselben hineinreicht. Der Kegel wird, damit aller Luftzug nach dem untern Theile der Retorte abgehalten werde, auf eine mit Sand bestreute Stein- oder Eisenplatte gestellt. Um denselben herum legt man Ziegelsteine (oder einen durchlöcherten Kranz von Eisenblech) und in den Raum zwischen denselben und der Retorte die Kohlen (Fig. 31). Den Hals der Retorte unterstützt man durch ein Ziegelstück und wählt eine Vorlage von sehr dünnem Glas, denn solche von dickem Glas zerspringen, wenn die ersten Tropfen der noch sehr heifsen Schwefelsäure hineinfallen. Alle Destillationen werden sehr beschleunigt, wenn man die Abkühlung des Retortengewölbes durch Luftzug, wodurch auch sehr heifs gewordene Retorten springen könnten, verhindert. Man erreicht dies durch Bedecken mit Hauben von Eisenblech oder Pappdeckel, die man in einer Entfernung von 1 — 2 Zoll über der Retorte aufhängt. Ein lose aufgelegter Bogen Papier thut schon gute Dienste. Wo es besonders darauf ankommt, kalte Luft abzuhalten, setzt man um die Retorte einen Kranz mit ausgeschnittener Oeffnung für den Hals, bedeckt sie mit einem Dome (Fig. 32) und schützt sie noch besonders durch einen mit dem Pinsel ganz dünn aufgetragenen Beschlag von Pfeifenerde, auf welchen man vor dem Trocknen feinen Sand gestreut hat.

Fig. 31.

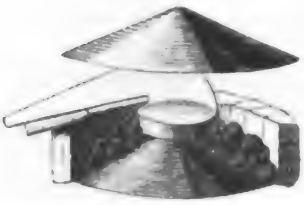
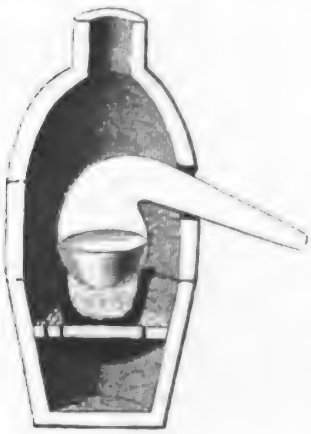


Fig. 32.



Scheidet sich gegen das Ende einer Destillation viel festen Rückstandes aus, wie z. B. Chlorcalcium bei der Darstellung des absoluten Alkohols, schwefelsau-

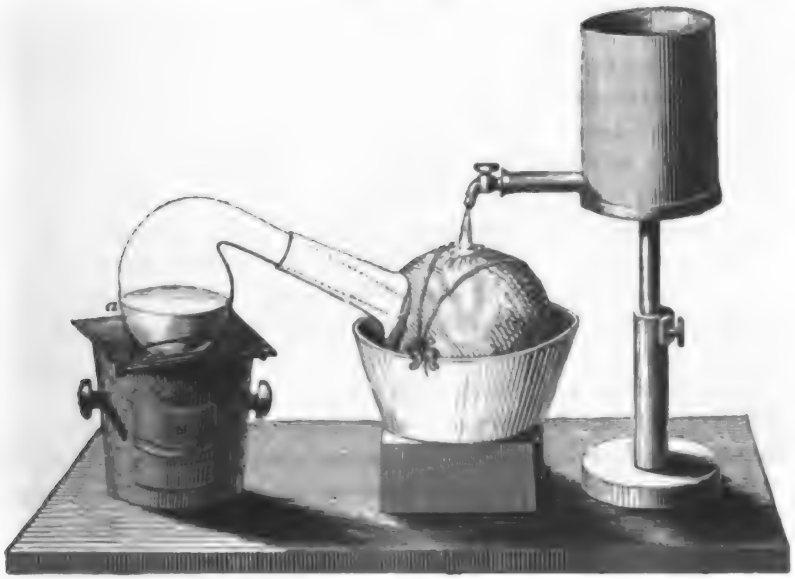
res Kali bei der Darstellung der Salpetersäure etc., so schäumt die zäh gewordene Flüssigkeit oft stark auf, die Blasen des Schaums wollen nicht zerplatzen und drohen, in die Vorlage überzusteigen. Man muss daher, wie sich von selbst versteht, sehr geräumige Retorten wählen und die Feuerung so einrichten, dass man die Hitze schnell mäfsigen kann. Am besten gelingt dies, wenn man die Retorte über freies Feuer setzt; will man aber ein Sandbad nehmen, so wähle man dasselbe sehr dünn und streue so wenig als möglich Sand ein. Die Schaumblasen kann man oft durch eine in die Nähe gehaltene glühende Kohle zum Zerplatzen bringen, wenn es nicht etwa schon durch gelindes Schwenken der Retorte gelingt.

Bei allen Destillationen von Flüssigkeiten, in welchen nicht flüchtige Stoffe aufgelöst sind, ist es Regel, die Flüssigkeit nicht allzuheftig sieden zu lassen. Es werden nämlich Theile derselben als feine staubartige Tröpfchen in die Höhe geschleudert, bleiben in dem Dampfe suspendirt und können mit demselben mechanisch in die Vorlage übergeführt werden, ähnlich wie in dem Stickstoffgas, bei seiner Darstellung aus Ammoniak mittelst Chlorgas, feine Salmiakstäubchen längere Zeit schweben und demselben das Ansehen eines weifsen Rauchs ertheilen.

Ist der Rückstand leicht zersetzbar, z. B. der harzige von ätherischen Oelen, durch dessen pyrochemische Zersetzungsproducte das Destillat verunreinigt würde, oder in Alkohol oder Aether aufgelöste Fette, Alkaloide u. s. w., wo der Rückstand als Hauptsache erscheint, so muss die Destillation bei der möglichst niedrigen Temperatur bewerkstelligt werden und die Retorte darf oberhalb der Flüssigkeit nicht heifser werden, als gerade nöthig ist, um die Verdichtung der Dämpfe im Bauche zu verhindern, weil aufgespritzte Theile daselbst eintrocknen und sich zersetzen würden. Dies ist überhaupt bei Destillationen aus Glasretorten Regel, da dieselben leicht reifsen, wenn sie bedeutend heifser oberhalb der Flüssigkeit von aufspritzenden Tropfen getroffen werden.

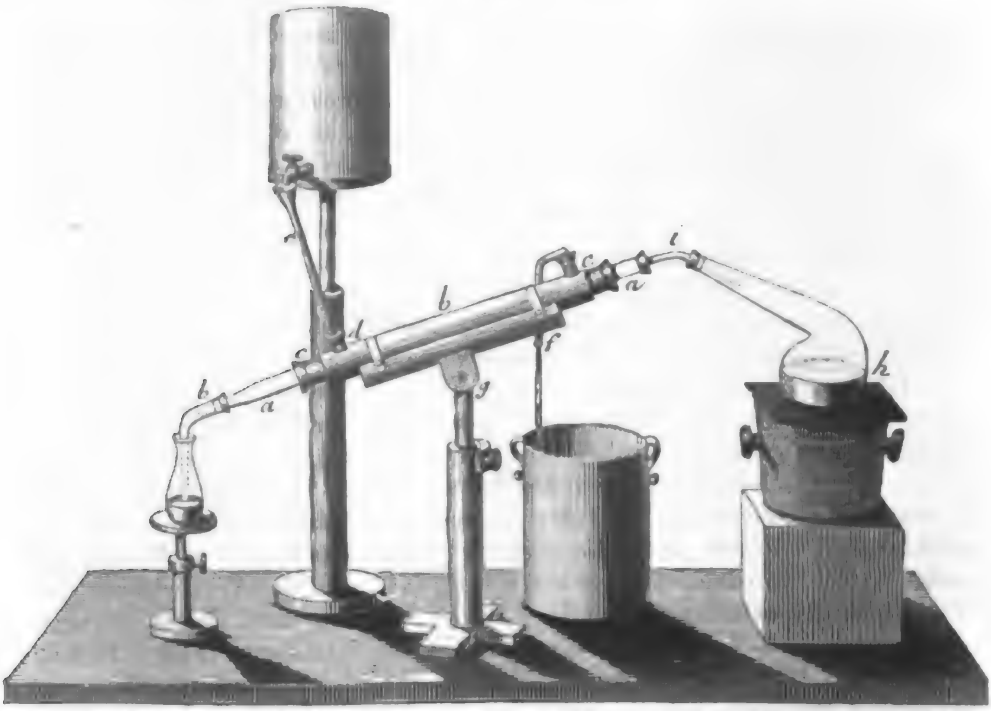
Wird über freiem Feuer destillirt, so setzt man die Retorte auf einem Dreifufs von dünnem Draht in ein rundes Loch, welches man in ein 4eckiges oder rundes Eisenblech hat schneiden lassen (Fig. 33, *a*).

Fig. 33.



Man hat diese Bleche von verschiedener Gröfse. Ist dasselbe dick, so darf die Retorte den Rand des Loches nicht berühren, aber auch nur wenig Zwischenraum lassen. Ist das Blech dünn und elastisch genug, so kann man die Retorte auch ohne Dreifufs aufsetzen und so den nicht zu erhitzenden Theil derselben schärfer abgrenzen (Fig. 34, *h*). Auf

Fig. 34.



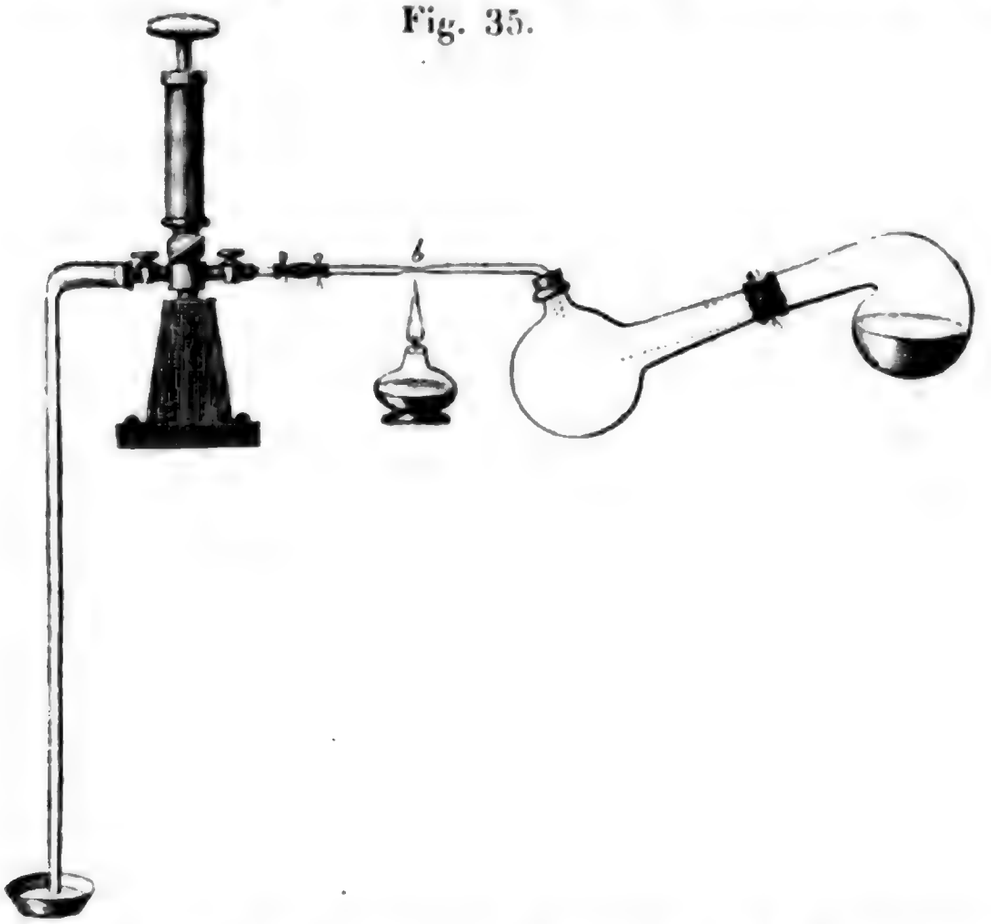
diese Weise kann die Retorte nur am Boden von dem Feuer getroffen und durch ein übergedecktes Papier doch warm genug gehalten werden, um eine Verdichtung der Dämpfe innerhalb des Bauchs zu verhindern. — Im Anfange der Destillation beschlagen sich die Retorten, besonders wenn man sie mittelst einer Weingeistflamme erhitzt, an den kälteren Theilen mit Wassertröpfchen, welche nach dem schon heifs gewordenen Boden herunterfliefsend die Retorte zersprengen könnten. Man wische daher den Thau von Zeit zu Zeit mit Fliefspapier ab, bis die Retorte auch oben so heifs geworden ist, dass sich keine Wasserdämpfe darauf verdichten können. Eine Regel bei dem Erhitzen von allen Glasgefäfsen über freiem Feuer ist die, dass das Glas nie von den Weingeistflammen oder den Kohlen berührt werden darf, weil dasselbe durch eine solche locale Erhitzung leicht springt. Setzt man die Retorte in ein Sandbad, so sorge man dafür, dass der Sand nie höher liege, als die Oberfläche der Flüssigkeit, und nehme davon heraus in dem Mafse, als die Oberfläche der Flüssigkeit sinkt. Am sichersten führt man jedoch Destillationen dieser Art in einem flüssigen Bade aus, dessen Temperatur nur um weniges den Siedpunkt der zu destillirenden Flüssigkeit übersteigt. S. Art. Bad.

Destillationen im luftleeren oder luftverdünnten Raume nimmt man in chemischen Laboratorien vor, wenn eine Flüssigkeit ihrer leichten Zersetzbarkeit halber durch Wärme nicht bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt werden darf.

Digitized by Google

Man verbindet dann nach Berzelius[1]) eine starke Retorte mit einer tubulirten Vorlage mittelst eines genau gefeilten Korkes (Fig. 35),

Fig. 35.



über welchen man zum genaueren Verschluss eine Caoutschukröhre bindet. Auf dieselbe Weise setzt man in den Tubulus der Vorlage eine knieförmig gebogene, an einer Stelle dünn ausgezogene Glasröhre, welche man mittelst eines Caoutschukrohrs mit der Luftpumpe verbindet. Man kann sich dazu einer kleinen Gay-Lussac'schen Handluftpumpe bedienen, an deren eine Röhre man eine lange Barometerröhre, ähnlich Fig. 13a, Taf. II. Bd. I., befestigt und in Quecksilber tauchen lässt, um sich zu überzeugen, dass der Apparat luftdicht schliefst. Nachdem der Apparat leergepumpt worden ist, schmilzt man mittelst einer Weingeistlampe die feinausgezogene Röhre bei *b* ab und nimmt nun die Destillation bei sehr gelind steigender Erwärmung der Retorte und starker Abkühlung der Vorlage vor. Will man den Liebig'schen Kühlapparat anwenden, so befestigt man dessen Vorstofs in den einen Tubulus einer Woulf'schen Flasche und in den andern die knieförmig gebogene Röhre. In einem Luftstrome von Kohlensäure, Wasserstoff, gewöhnlicher Luft oder einer andern destillirt man, um die Destillation zu beschleunigen (vergl. Art. Abdampfen), besonders aber dann, wenn das Destillat durch Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zersetzt würde. Man setzt dann in den Tubulus der Retorte nahe bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine knieförmig gebogene Röhre, welche man mit dem Gasentwickelungsapparate oder mit dem Gas-Reservoir in Verbindung setzt. Zwischen beide muss man eine lange Chlorcalciumröhre einfügen, um die Gasart zu trocknen. Bei solchen Destillationen muss die Abkühlung des Condensators sehr stark seyn (am besten wendet man einen oder zwei Liebig'sche Apparate an), da

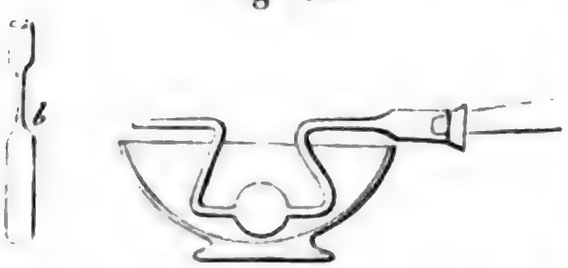
[1]) Lehrbuch, Bd. X. S. 485.

Digitized by Google

die mit einem beständigen oder schwer verdichtbaren Gase vermischten Dämpfe sonst kaum zu verdichten sind, da das schlecht wärmeleitende Gas die Dampftheilchen umgiebt und deren hinreichende Abkühlung bedeutend verlangsamt. Auch ist ein bedeutender Verlust unvermeidlich, da eine gewisse Quantität Dampf, welche der Tension desselben bei der Temperatur des Condensators entspricht, in dem Gase aufgelöst bleibt.

Bei Destillationen sehr flüchtiger Flüssigkeiten, deren Dämpfe zur Verdichtung einer nahe bei, oder unter 0° liegenden Temperatur bedürfen, wie z. B. des leichten Salzäthers, der salpetrigen und schwefligen Säure, reichen die oben beschriebenen Kühlvorrichtungen nicht hin. Ein sehr bequemer in den meisten Fällen anwendbarer Apparat dazu wird in Liebig's Laboratorium gebraucht. Er besteht aus einer dünnen in der Mitte zu einer oder mehreren Kugeln ausgeblasenen Barometerröhre, welche, wie Fig. 36 zeigt, gebogen ist. Will man ihn nicht mittelst einer Caoutschukröhre mit der Retorte verbinden, so wird ein Stück einer weitern Glasröhre angelöthet, in welches man den Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes einpasst. Man setzt den Apparat so in eine kaltmachende Mischung, dass nebst der Kugel auch soviel als möglich von den Röhren dadurch bedeckt wird. Da das Destillat meistens wegen seiner Flüchtigkeit nicht in Gläsern mit eingeriebenen Glasstöpseln aufgehoben werden kann, so schmilzt man es gewöhnlich sogleich in Glasröhren ein. Man schmilzt starke Barometerröhren an dem einen Ende vor der Glasbläserlampe zu und zieht sie etwas unterhalb des andern Endes zu einer dünnern Röhre so aus, dass ein weiteres Stück daran bleibt, welches als Trichter zum Einfüllen dient (Fig. 36 *b*). Man giefst einige Tropfen Destillat in den Trichter und taucht die Röhren sogleich in die kaltmachende Mischung, wodurch die Tropfen in die Röhre gelangen. Ist dies geschehen, so nimmt man sie in die warme Hand oder taucht sie in warmes Wasser, um das Destillat in der Röhre zum Kochen zu bringen, dessen Dämpfe nun die Luft austreiben. Taucht man sie jetzt wieder in die Mischung und giefst sogleich Destillat in den Trichter, so können die Röhrchen leicht vollgefüllt werden, worauf man sie noch in der Mischung stehend mittelst des Löthrohrs zuschmilzt.

Fig. 36.



Zur Destillation sehr kleiner Quantitäten Flüssigkeit bedient man sich kleiner Retörtchen, die man sich leicht selbst vor der Glasbläserlampe anfertigen kann, indem man eine Kugel an dem Ende einer Barometerröhre anbläst und dieselbe wie Fig. 37 *a* hart an der Kugel umbiegt. Man kann sie leicht in Tubulatretorten verwandeln, wenn man mittelst der Stichflamme (s. Glasblasen) eine kleine Stelle des Gewölbes glühend macht, dieselbe mittelst eines am Ende gleichfalls glühend gemachten dünnen Glasstabes berührt und aufserhalb der Flamme eine feine Röhre auszieht. Nachdem man dieselbe in der Flamme rückwärts gebogen,

Fig. 37.

Digitized by Google

wie Fig. 37 *b*, kann man die zu destillirende Flüssigkeit einsaugen, ohne den Retortenhals zu beschmutzen. Das von der Feuchtigkeit der Lippen benetzte Stück des Retortenhalses schneidet man zuletzt mit der Feile ab. Nach Faraday kann man sich auch einer etwa ½ Zoll weiten, im Zickzack gebogenen und an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre bedienen. Fig. 38 *a* stellt dann das Siedegefäls, *b* die Vorlage vor. Sehr bequem sind dergleichen Röhren zur Destillation kleiner Quantitäten Phosphor, wobei man den Zutritt der Luft durch in den Schenkel *b* gegossenes Wasser absperren kann. Tritt bei der Destillation zugleich ein Gas auf, so zieht man das Ende *c* zu einer feinen Röhre aus und biegt sie wie Fig. 39.

Fig. 38.

Fig. 39.

Retorten aus einem andern Material als Glas gebraucht man, wenn letzteres von den Dämpfen der destillirenden Flüssigkeit angegriffen würde, oder die Hitze, deren die zu destillirende Materie bedarf, nicht aushält. Thönerne und porzellanene Retorten haben gewöhnlich die in Fig. 40 abgebildete Gestalt. Beide springen leicht bei schnellem Erhitzen und erstere sind selten luftdicht, weshalb man sie mit einem Beschlag überzieht. Man bedient sich ihrer gewöhnlich nur zum Erhitzen fester Körper bei der trocknen Destillation. Der Retorten von Platina bedarf man, aufser zum Glühen fester Körper unter Abschluss der Luft bei Analysen, zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure. Fig. 41 zeigt eine bequeme und leicht anzufertigende Form derselben. *a* ist ein Tiegel, den man auch zu anderen Zwecken gebrauchen kann, mit einem etwas stärkern Ring am Rande. Der kleine mit einem angelötheten Halse versehene Hut *b* ist am untern sich etwas kegelförmig verengenden Rande ebenfalls von dickerem Platin getrieben und in den Tiegel luftdicht eingeschmirgelt. Man kann denselben, wenn er nicht mehr schliefst, von neuem mittelst feinen Schmirgels und Wasser einschleifen.

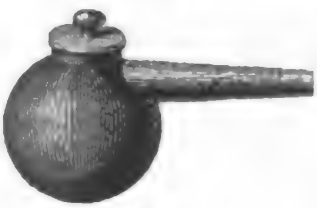
Fig. 40.

Fig. 41.

Gegossene eiserne Retorten, wie man sie zur Darstellung des Salmiakgeistes und zu trocknen Destillationen gebraucht, haben die in Fig. 42 und 43 abgebildeten Formen. Oben sind sie mit einer weiten Oeffnung versehen, in welche eingusseisernerPfropf

Fig. 42.

Fig. 43.



passt, den man zum bessern Verschluss mit einem Lutum aus Lehm, Sand und Kuhhaaren umgiebt. Zur Destillation von Quecksilber in gröfseren Quantitäten dienen sehr gut die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber aus Spanien verschickt wird, deren man sich auch zur Darstellung des Kaliums und Natriums bedient. Man lässt den in deren Oeffnung eingeschnittenen Schraubengang ausfeilen und einen knieförmig gebogenen Flintenlauf, der als Retortenhals dient, einfeilen (Fig. 44). Zur Destillation kleiner Quantitäten Quecksilber kann man auch einen weiten gebogenen Flintenlauf gebrauchen, dessen Zündloch man vernagelt. Man setzt denselben, so wie die Quecksilberflasche, geneigt in's freie Feuer, damit die Quecksilbersäule so niedrig als möglich und dadurch das heftige Aufspritzen des kochenden Metalls gemildert werde. Berzelius giebt zu dem Ende $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ von dem Gewichte des Quecksilbers Eisenfeile in die Retorte, welche oben auf schwimmend ähnlich einem Siebe wirkt. Den abwärts geneigten Hals umwickelt man mit Fliefspapier, so dass dasselbe ein Rohr bildet. Man lässt es mit dem freien Ende in vorgeschlagenes Wasser tauchen. Dasselbe netzt das Papier und macht, dass sich das Rohr fest an den Retortenhals anlegt und keine Quecksilberdämpfe unverdichtet bleiben, da der Retortenhals selbst nicht in das Wasser tauchen darf. — Zur Reinigung des Kaliums und Natriums durch nochmalige Destillation bedient man sich kleiner schmiedeeiserner Retorten von der Form der Fig. 45. Sie sind dasselbe im Kleinen, wie die Quecksilberflaschen mit eingefeiltem Flintenlauf im Grofsen, und werden in einem kleinen Gebläseofen erhitzt. Als Vorlage stellt man einen eisernen Mörser mit etwas Steinöl unter, in welches die Kaliumkugeln aus dem Flintenlauf fallen, welcher etwas stark gereinigt seyn und etwa 4 — 6 Zoll von der Oberfläche des Steinöls entfernt bleiben muss. Damit sich letzteres nicht so leicht entzünde, kann man es mit einem eisernen Blech bedecken, in welches ein rundes Loch geschnitten ist. Man richtet dann die Mündung des Laufs nahe über dasselbe.

Fig. 44.

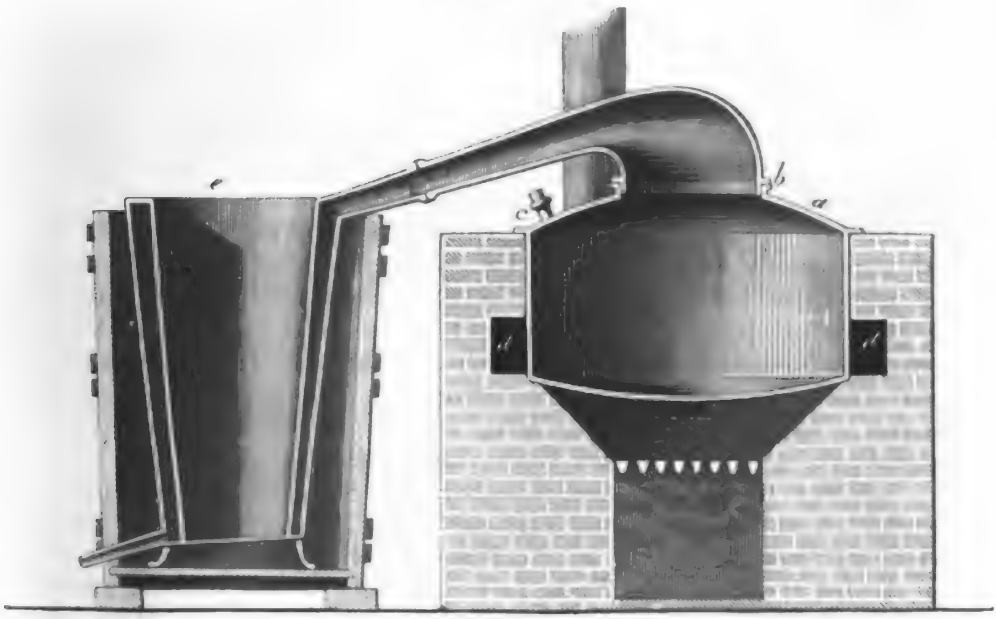
Fig. 45.

Zu Destillationen in gröfserm Mafsstabe bedient man sich der Destillirblase (Fig. 46) mit Helm und Kühlapparat; der Apparat wird entweder ganz aus Kupferblech gearbeitet, oder die Blase ist verzinnt, während Helm und Kühlapparat ganz aus reinem Zinn gemacht werden. Für pharmaceutische Laboratorien ist letzteres in den meisten Ländern gesetzlich. Die Blase, Destillirkessel, Vesik, *vesica a* ist ein cylindrisches Gefäfs mit gewölbtem Deckel, in welchem sich eine weitere Oeffnung mit angelöthetem Ringe *b* zur Aufnahme des Helms und neben derselben zweckmäfsig eine kleinere Tubulatur *c* zum Nachfüllen während der Destillation befindet. Der Boden der Blase ist flach, oder besser etwas nach aufsen gewölbt, damit feste Theile sich nicht so leicht in der Kante festsetzen können, welche der Boden mit

Digitized by Google

der Seitenwand bildet, sondern von da nach der tiefer gelegenen Mitte gleiten, wo sie durch die aufsteigenden Dampfblasen stets aufgerührt werden.

Fig. 46.



Die Blase muss mehr weit als hoch seyn, damit die Flüssigkeit keine zu hohe Säule bilde und das Sieden dadurch erschwert werde. Nach Prechtl ist bei Branntweinblasen das beste Verhältniss des Durchmessers zur Höhe wie $2\frac{1}{2}$ zu 1. Zum pharmaceutischen Gebrauch nimmt man die Blase gewöhnlich etwas höher. Grofse Blasen, wie die zur Branntweinbrennerei, werden fest eingemauert und haben dann am Boden ein durch die Wand des Ofens gehendes Rohr mit einem Hahn zum Ablassen des flüssigen Rückstandes. Kleinere Blasen werden nur eingepasst, damit man sie herausheben und bequemer reinigen kann. Zu dem Ende versieht man sie oben mit einem übergreifenden Rande, womit sie auf dem Ofen aufsitzen und bedeckt letztere zur Schonung und zum bessern Schluss mit einer Eisenplatte, in deren runde Oeffnung die Blase passt. Ist der Ofen so gebaut, dass nur der Boden der Blase vom Feuer getroffen wird, so kann man den Inhalt derselben fast bis zur Trockniss abdestilliren. Da dies jedoch seltener verlangt wird und bei dieser Feuerungsmethode viel Wärme verloren geht, so leitet man gewöhnlich den Abzugskanal für den Rauch *d* (Fig. 47) einmal unten an der Seitenwand der Blase herum, ehe man ihn in das Rauchrohr einmünden lässt. Letzteres versieht man zur Regulirung des Feuers mit einer Klappe oder einem Schieber, welchen man auch unten am Zugkanal so anbringen kann, dass er letztern versperrt und den Rauch nöthigt, sogleich ins Rohr zu treten, wenn die Blase blofs am Boden erhitzt werden soll. Wenn feste Theile, namentlich pflanzliche in der zu destillirenden Flüssigkeit sind, so giebt man sogleich starkes Feuer, damit dieselben keine Zeit haben, sich zu Boden zu setzen und etwa anzubrennen. Bei dem Beginn des Siedens, welches man an dem Warmwerden des Blasendeckels und Helms erkennt, mäfsigt man dasselbe so-

gleich wieder durch Schliefsen der Klappe, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhüten. Oefters ist eine Rührvorrichtung in der Blase angebracht zum Aufrühren des Bodensatzes.

Man kann die Destillirblase leicht zu Destillationen im Wasser und Dampfbade einrichten, wenn man in den Hals derselben ein cylindrisches Gefäfs einpasst mit einem erweiterten Rande zur Aufnahme des Helms, ähnlich wie in Fig. 54.

Man gebraucht dergleichen öfters in pharmaceutischen Laboratorien, z. B. bei der Darstellung der *resina jalappae*, des Chinins, um den Alkohol davon abzudestilliren. Der Beindorff'sche Apparat Bd. I. Taf. VI. enthält eine ähnliche Vorrichtung.

Der Helm, Hut, *alembicus*, entsprechend dem Retortengewölbe und theilweise dem Halse, soll die Dämpfe aus der Blase aufnehmen und nach dem Kühlapparate abführen. Man machte ihn früher und macht ihn oft jetzt noch sehr grofs, theils um bei etwaigem Uebersteigen des Inhalts der Blase Steigraum zu geben, theils um darin schon einen Theil des Destillats zu verdichten. In diesem Falle war er unten mit einer Tropfrinne versehen, welche das an der Wand Herablaufende aufnahm und in den Helmschnabel führte.

Bei der Destillation des Branntweins hatte man den besondern Zweck, einen Theil des mit verdampfenden Wassers in dem grofsen Helme zu verdichten und in die Blase zurückfliefsen zu lassen. Man umgab den Helm zu dem Ende auch mit einem hohen Rande, in welchen kaltes Wasser oder Eis gegeben wurde. Ein solcher Helm, den man Mohrenkopf nannte, durfte dann keine Tropfrinne haben, war aber mit einem Hahn versehen, um das Kühlwasser abzulassen (Fig 47). Jetzt zieht man es vor, den Helm nicht zugleich als Kühlapparat zu gebrauchen und nimmt ihn nur eben so grofs, als zum freien Abzug der Dämpfe nöthig ist, weshalb auch seine Ableitungsröhre, Schnabel, bei ihrem Ursprung weit seyn muss. Die gebräuchlichsten Formen sieht man in Fig. 46, 48, 49 und 50. Um den Helm dicht auf die Blase

Fig. 47.

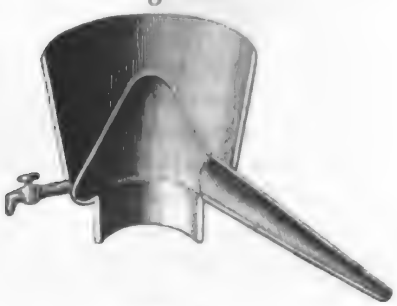


Fig. 48.

Fig. 49.

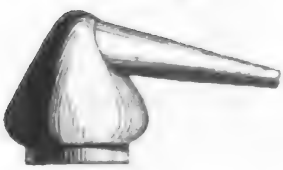
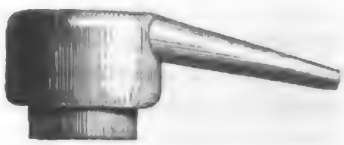


Fig. 50.



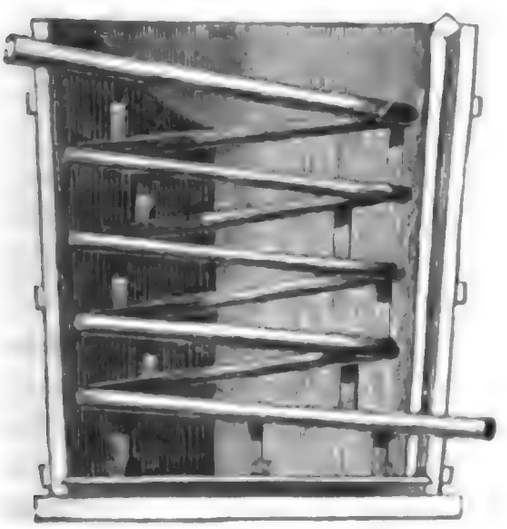
zu befestigen, klebt man gewöhnlich Papier mittelst Kleister über die Fuge oder lutirt ihn. Bei den Beindorff'schen zinnernen Helmen

(Fig. 46), deren unterer Rand abgedreht ist und genau in den angelötheten zinnernen Rand der Blase passt, ist dies nicht nöthig.

Der Kühlapparat, Condensator oder Refrigerator soll die von dem Helmschnabel empfangenen Dämpfe mit dem geringsten Aufwand an Kühlwasser schnell und vollständig zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten und letztere auch abkühlen. Er muss daher im Verhältniss zu der Dampfmenge, welche er fassen kann, eine möglichst grofse Oberfläche bieten, von welcher die Abkühlung ausgeht, im Ganzen grofs genug seyn, um auch alle in der Blase gebildeten Dämpfe verdichten zu können und sich leicht und vollkommen reinigen lassen. Unter den vielen angewendeten Formen möchten die folgenden am zweckmäfsigsten seyn:

Eine der am meisten angewendeten Formen ist das Schlangenrohr Fig. 51, ein aus verzinntem Kupferblech oder ganz aus Zinn verfertigtes oben weiteres, nach unten allmälig enger werdendes Rohr. Es wird, um es in ein kleines Kühlfass stellen zu können, in eine Spirale gewunden, dessen einzelne Biegungen der gröfsern Festigkeit wegen mit Stäben *aaa* untereinander verbunden sind, deren Verlängerung nach unten zugleich als Fufs dient. Es wird so in ein hölzernes Kühlfass eingesetzt, dass seine beiden Enden einige Zoll weit aus den Fassdauben hervorstehen, in welche es wasserdicht befestigt wird. Neben guter Abkühlung bietet das Schlangenrohr den Vortheil, dass das Destillat wegen des schwachen Falls nur langsam herunter läuft und vollkommen abgekühlt an der Mündung anlangt.

Fig. 51.

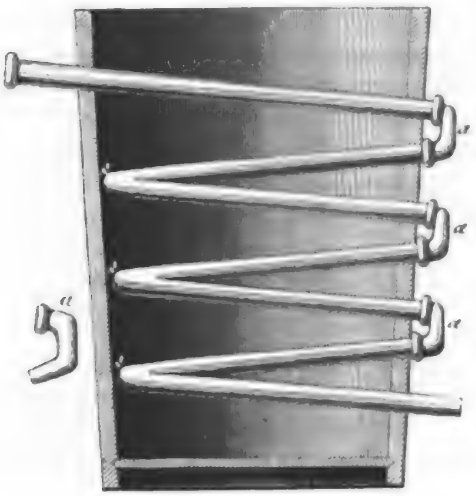


Dagegen ist Anschaffung und Reparatur wegen der Schwierigkeit des Löthens verhältnissmäfsig theuer und auch die Reinigung nicht ganz leicht. Am besten geschieht letztere durch eine Flaschenbürste, welche man mittelst einer Schnur darin auf und abzieht. Um die Schnur hindurch zu bringen, befestigt man sie an eine Bleikugel, die man von oben herunter laufen lässt. Mitten in das Kühlfass stellt man zweckmäfsig eine hölzerne Röhre mit trichterförmiger Oeffnung zum Eingiefsen frischen Kühlwassers, wenn das gebrauchte durch die empfangene latente Wärme der Dämpfe so heifs geworden ist, dass es nicht mehr abkühlt. Das kalte Wasser fällt darin auf den Boden des Fasses, ohne sich mit dem oben schwimmenden heifsen Wasser zu vermischen. Für letzteres ist dann oben am Rande des Fasses eine Abzugsröhre eingesetzt.

Der leichteren Anfertigung und Reinigung wegen nimmt Kölle gerade Röhren, welche je 2 in einem spitzen Winkel zusammengelöthet sind. Sie werden mittelst eines Häkchens an dem zugelötheten Theile

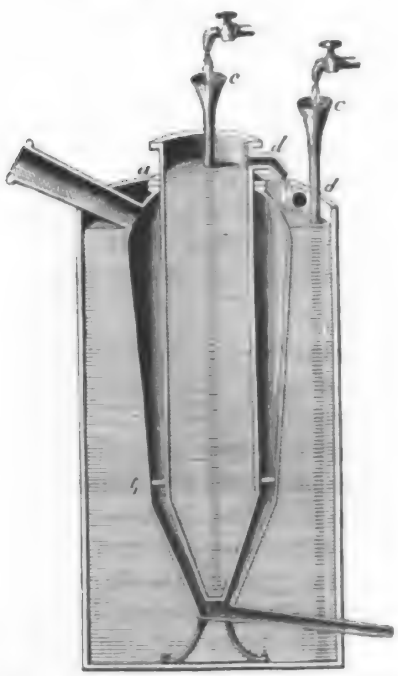
im Kühlfass aufgehängt (Fig. 52), während die beiden offenen Enden durch die Fassdauben herausragen, wo sie mit dem nächstfolgenden Paar durch ein bewegliches Zwischenstück *a* verbunden sind, welches in die untere Röhre hineinreicht, bei der obern aber deckelartig übergreift.

Fig. 52.



Gädda's Kühlapparat (Fig. 46 *e*) besteht aus 2 concentrisch in einandergesetzten abgestutzten Kegeln, deren oben weiterer, unten engerer Zwischenraum, oben und unten durch aufgelöthete Ringe verschlossen, die Dämpfe durch ein Zuleitungsrohr aufnimmt und das Destillat unten auf der entgegengesetzten auslässt. Er ruht im Kühlfass auf 3 eisernen Füfsen. Da dieser sonst sehr zweckmäfsige Apparat schwer zu reinigen ist, hat Mitscherlich denselben zum Auseinandernehmen eingerichtet, wie Fig. 53 zeigt. Der innere unten ganz geschlossene Kegel hat oben einen Rand *a*, mit welchem er auf dem Rande des oben zusammengezogenen äufsern Kegels aufsitzt und lutirt werden kann. Damit der Zwischenraum unten überall gleich weit bleibe, hat der innere Kegel unten an seiner Zuspitzung hervorragende Knöpfe *b*. Der innere Kegel wird wie das Kühlfass durch die Röhren *c* mit Wasser gefüllt, welches warm durch die Abflussröhren *dd* abläuft. Da das Kühlfass nicht grofs zu seyn braucht, kann man es von Kupfer machen lassen.

Fig. 53.



Der Schrader'sche Apparat besteht aus einer zinnernen Kugel zum Auseinandernehmen. An dem obern Theil derselben befindet sich die Zuleitungsröhre und von dem untern Theil der Kugel laufen dünne Röhren abwärts nach einem Gefäfs, in welchem sich das Destillat sammelt und durch eine geneigte Röhre abfliefst. Statt des untern Gefäfses lässt Beindorff die Röhren in eine andere quer und etwas geneigt liegende, auf beiden Seiten aus dem Kühlfass hervorstehende Röhre einmünden, deren höher liegendes Ende durch eine Schraube verschlossen wird. Dieser Apparat kühlt sehr gut und

Digitized by Google

kann leicht gereinigt werden. Siehe Bd. I. Taf. VI. Fig. 11. E. — Die Kühlapparate von Gädda und Schrader verdichten zwar sehr gut die Dämpfe, bei etwas raschen Destillationen kühlen sie aber das Destillat nicht vollkommen ab, da dasselbe zu schnell an den steilen Wänden herabfliefst und nicht lange genug mit deren kalter Oberfläche in Berührung bleibt.

Scheidungen zweier oder mehrerer Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit kommen sehr oft in ihrer reinen Gestalt vor; oft aber auch ist zugleich eine Scheidung von nicht flüchtigen Materien damit verbunden.

Destillirt man ein Gemisch zweier Flüssigkeiten von gleichem Siedpunkte, so wird von beiden in jedem Zeittheilchen eine ganz gleiche Menge Dampf gebildet werden und das Destillat vom Anfang bis zu Ende der Destillation von gleicher Beschaffenheit wie die Mischung vor der Destillation seyn. Es kann daher durch die Destillation allein keine Scheidung solcher Flüssigkeiten bewirkt werden, ohne Zuziehung chemischer Hülfsmittel, wodurch die Flüchtigkeit der einen Flüssigkeit vermindert oder aufgehoben würde. Es ist dies z. B. annähernd der Fall bei dem Essig und der Ameisensäure, deren Siedpunkte sehr nahe bei dem des Wassers liegen und die man nur deshalb destillirt, um darin aufgelöste nicht flüchtige Materien zu entfernen.

Bei Flüssigkeiten, welche verschiedene Siedpunkte haben, ist es dagegen anders. Es können zwei Fälle stattfinden:

1) Die Flüssigkeiten besitzen keine oder nur sehr wenig Anziehung zu einander und mischen sich gar nicht, oder nur wenig. Hierher gehört z. B. die Rectification der ätherischen Oele, die man von den darin aufgelösten Harzen und Stearoptenen nicht gerne durch Destillation für sich allein reinigt, da sie zum Theil durch eine ihren Siedpunkt um weniges übersteigende Hitze leicht selbst zersetzt, zum Theil durch die Zersetzungsproducte der darin befindlichen fremden Materien verunreinigt werden könnten und die man deshalb gewöhnlich mit Wasser destillirt. Wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, das Oel einen höhern Siedpunkt hat als das Wasser, so kann es nicht zu gleicher Zeit mit letzterm sieden. Demungeachtet geht mit dem Wasserdampf eine beträchtliche Menge Oeldampf über, denn indem der gebildete Wasserdampf durch das Oel streicht, verhält er sich gegen dasselbe gerade so, als wenn ein Luftstrom von der Temperatur des Wasserdampfs durch das die gleiche Temperatur besitzende Oel geleitet würde. Es verdunstet nämlich von letzterem eine Quantität in dem Wasserdampfe, welche von dessen Volum, der Temperatur des Oels, dessen mit dem Wasserdampf in Berührung kommenden Oberfläche und der Berührungszeit abhängt. Die Verdunstung des Oels kann daher dadurch befördert werden, dass man den Siedpunkt des Wassers und damit auch die Temperatur des Oels durch hineingeworfenes Salz erhöht und die Flüssigkeit stürmisch sieden lässt, wodurch das Oel in kleine Tröpfchen vertheilt und somit seine Oberfläche bedeutend vergröfsert wird. Da während des Siedens in jedem Zeittheilchen neuer Wasserdampf entsteht, welcher sich wie der frühere mit einer gewissen Menge Oeldampf beladet, so wird auf diese Weise nach

Digitized by Google

und nach alles Oel in den Kühlapparat übergeführt, wo es sich mit dem Wasser zu einer milchigten Flüssigkeit verdichtet. Der Siedpunkt des Wassers wird während der Destillation kaum verändert. Ist die mit Wasser destillirte Flüssigkeit flüchtiger, als ersteres, so ist der Vorgang ähnlich. Es versteht sich von selbst, dass dann der Wasserdampf mit dem des siedenden Oels auf dieselbe Weise übergeht, wie oben das Oel mit dem Wasserdampf.

In der Vorlage scheiden sich nach einiger Ruhe die Oeltheilchen von dem Wasser in zwei Schichten und können mittelst eines Stechhebers, oder Scheidetrichters von einander getrennt werden. Die Scheidung würde vollkommen seyn, wenn Wasser und Oel sich gar nicht in einander auflösten. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern das Oel ist mit Wasser gesättigt und muss, wenn man es trocken haben will, einer neuen Destillation für sich allein, oder nach vorgängiger Behandlung mit Chlorcalcium, unterworfen werden. Das Wasser enthält dagegen eine gewisse Quantität Oel aufgelöst, so dass es in einzelnen Fällen der Mühe lohnt, einen Theil davon durch nochmalige Destillation zu gewinnen. Nelkenöl, Baldrianöl, salicylige Säure gehören z. B. hierher. Da sich diese Materien wegen ihrer Auflösung in dem mitübergegangenen Wasser in dem Zustande höchster Zertheilung befinden, so ist der zuerst übergehende Wasserdampf auch fast gesättigt damit, und es tritt deshalb auch bald der Zeitpunkt ein, bei welchem alles Oel übergegangen ist

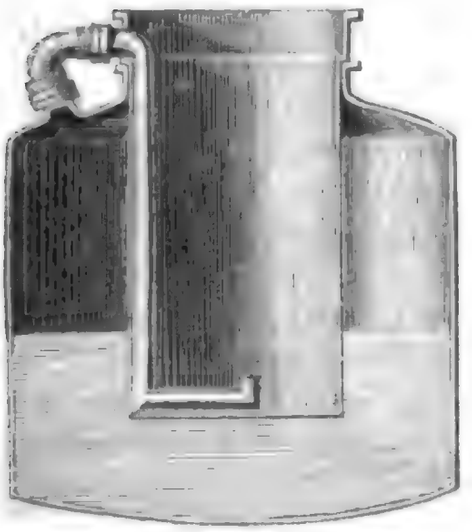
Auf denselben Verdunstungsprocess einer schwerflüchtigen Flüssigkeit in dem Dampfe einer minder flüchtigen gründet sich auch die Darstellung der meisten ätherischen Oele aus Kräutern, Blumen, Samen, Rinden, in welchen sie zum Theil fertig gebildet im Zustande sehr feiner Zertheilung enthalten sind, ebenso die Darstellung der destillirten Wasser in Apotheken, welche man als Auflösungen ätherischer Oele in Wasser betrachten muss, so wie die Darstellung der salicyligen Säure und vieler Aetherarten, insofern dieselben aus der Flüssigkeit, in welcher sie gebildet wurden, durch Wasser oder Alkoholdämpfe in die Vorlage übergeführt werden.

Zur Darstellung der ätherischen Oele und destillirten Wasser weicht man die Pflanzentheile, wenn man sie nicht etwa frisch nimmt, einige Tage vor der Destillation in Wasser ein, um das Zellgewebe aufzulockern und die Oeltheile mehr der Einwirkung des Wassers bloſs zu legen. Nach der ältern Art giebt man die Pflanzentheile mit dem Wasser zusammen in die Blase. Dies führt den Uebelstand herbei, dass sich von den aufgeweichten Pflanzentheilen leicht einiges an den Blasenboden anhängt und anbrennt, wodurch die Oele oder Wasser einen brenzlichen Geruch bekommen, oder dass in dem Wasser aufgelöster Extractivstoff an der trocken gewordenen Seitenwand der Blase anbrennt, namentlich wenn dieselbe auch von der Seite geheizt wird. Deshalb giebt man die Pflanzentheile jetzt meistens in ein Zwischengefäſs, unter dessen doppelten Boden man den Wasserdampf aus der Blase leitet. Eine solche Einrichtung ist mit dem Beindorff'schen Apparat verbunden, kann jedoch auch an jeder gewöhnlichen Destillirblase angebracht werden. Es lässt sich dazu nach Henry der Einsatz

Digitized by Google

Fig. 54 benutzen, welchen man mit einer Dampfröhre versieht, und einen siebartigen doppelten Boden, mittelst Handhaben zum Herausheben sammt den Pflanzentheilen, hineinlegt (Fig. 55).

Fig. 54.



2) Die Flüssigkeiten besitzen Anziehung zu einander und mischen sich in allen Verhältnissen, — Bei der Destillation solcher Flüssigkeiten bemerkt man mehrere Erscheinungen, welche bei denen der vorigen Kategorie nicht oder nur unbedeutend stattfinden.

Die Mischung besitzt nämlich nicht den Siedpunkt der in ihr enthaltenen flüchtigsten Flüssigkeit, sondern derselbe liegt zwischen den Siedpunkten beider, im Allgemeinen dem Siedpunkte derjenigen Flüssigkeit um so näher, deren Quantität die gröfste ist.

Fig. 55.

Der Siedpunkt steigt vom Anfang der Destillation an bis zu dem Punkte, wobei alle flüchtigere Flüssigkeit übergegangen ist und bleibt dann unveränderlich.

Das Destillat ist im Anfange reicher an flüchtiger Flüssigkeit, als die destillirte Mischung; sein Gehalt daran nimmt aber im Verlauf der Destillation fortwährend ab, bis zuletzt nur minder flüchtige Flüssigkeit übergeht.

Diese nur im Allgemeinen angeführten Erscheinungen sind jedoch je nach der Natur der Flüssigkeiten vielen Modificationen unterworfen, welche deren Siedpunkt und relative Quantitäten im Destillate treffen (vrgl. Art.: Siedpunkt, Absorption).

Es ergiebt sich daraus, dass Scheidungen von Flüssigkeiten der Kategorie zwei durch Destillation noch weniger vollkommen stattfinden können, als der früheren Kategorien, dass man zwar die minder flüchtige, wenn sie vorherrschend ist, rein darstellen kann; die flüchtigere aber nur bis auf einen gewissen Punkt. Der erstere Fall kommt häufig in chemischen Laboratorien vor bei der Reinigung schwer flüchtiger Flüssigkeiten von darin aufgelösten kleinen Quantitäten leichter flüchtiger, z. B. des Oxaläthers von Wasser, womit derselbe gewaschen wurde. Die Reinigung kann um so leichter und mit um so geringerem Verlust geschehen, je gröfser die Differenz der Siedpunkte ist. Da ein constanter Siedpunkt ein Kennzeichen von der Reinheit eines tropfbar flüssigen Stoffes ist, lässt man die Kugel eines Thermometers durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit hineinreichen und kann mittelst desselben leicht den Zeitpunkt wahrnehmen, bei welchem alle flüchtigere Flüssigkeit übergegangen ist und die Vorlage gewechselt werden muss, um die minder flüchtige allein aufzufangen. So lange noch gemischte Dämpfe übergehen, bemerkt man gewöhnlich im Retortenhalse Streifen, ähnlich denen, die man auf einem mit Wasser benetzten Teller sieht, wenn man einige Tropfen Alkohol darauf giefst. Dem Geübten kann das Verschwinden dieser Streifen als Fingerzeig

Digitized by Google

dienen, der ihm die Anwendung des Thermometers oft entbehrlich macht.

Der zweite Fall, wobei die flüchtigere Flüssigkeit als Hauptproduct erscheint und wenigstens bis auf einen gewissen Grad von der minder flüchtigen gereinigt werden soll, kommt unter anderen bei der Rectification des Schwefeläthers vor, wenn derselbe soweit von mit übergegangenem Alkohol befreit werden soll, dass er sich ohne zu grofsen Verlust durch Schütteln mit Wasser scheiden lässt; in gröfster Ausdehnung aber kommt er vor bei der Darstellung und Rectification des Alkohols. Da es hier von grofser Wichtigkeit ist, mit dem möglichst geringen Aufwand an Zeit, Arbeit, Brennmaterial und Verlust an Stoff einen Alkohol von einem gewissen Procentgehalt und so frei als möglich von Essigsäure und Fuselöl darzustellen, hat man sich während einer Reihe von Jahren so vielfältig mit der Verbesserung der dazu dienenden Destillationsapparate beschäftigt, dass dieselben jetzt kaum noch etwas zu vervollkommnen übrig lassen.

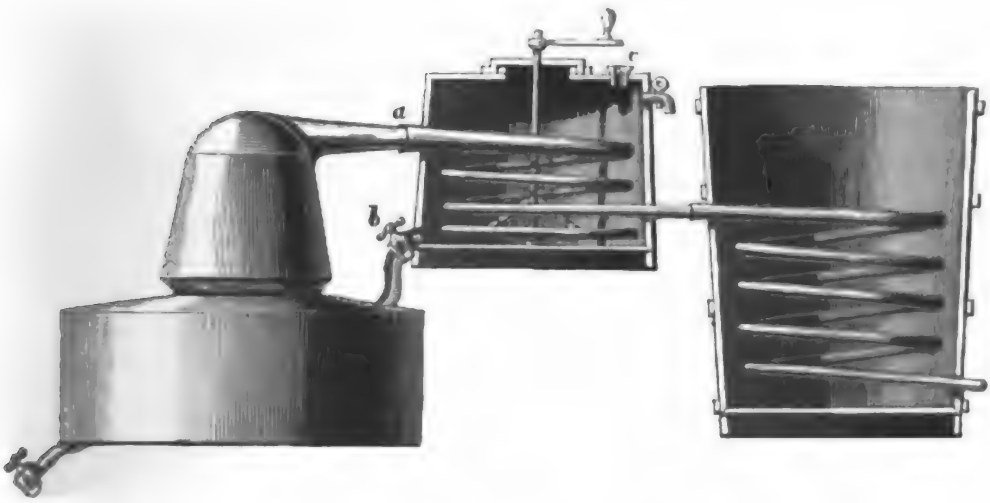
Es ist weiter oben schon bemerkt worden, dass im Allgemeinen das Destillat einer Mischung zweier Flüssigkeiten von ungleichem Siedpunkte, reicher an flüchtigerer Flüssigkeit sey, als die Mischung vor der Destillation. Wird nun ein solches Destillat nochmals destillirt (rectificirt), so erhält man wieder ein reicheres Destillat und so fort, bis eine weitere Verstärkung desselben durch die Destillation allein unmöglich wird (vrgl. Alkohol Bd. I. S. 204).

Es ist dies die früher allgemein, jetzt aber meistens nur noch bei dem kleinen Betrieb übliche Methode, den Branntwein zu rectificiren. Sie ist unvortheilhaft, denn um aus Maische einen Alkohol von 80—85 Proc. Tralles darzustellen, bedarf man 3 — 4 wiederholter Destillationen, wobei ein Verlust von 10 — 15 Proc. an Alkohol unvermeidlich ist. Das bis zur Temperatur des Kühlwassers abgekühlte Destillat muss bei jeder neuen Rectification wieder bis zum Siedpunkte desselben erhitzt und dann wieder theilweise verdampft werden, wodurch natürlich, abgesehen von dem Aufwande an Zeit und Arbeit, ein bedeutender Verlust an Brennmaterial entsteht. Letztern Verlust hat man dadurch zu vermindern gesucht, dass man die Maische, bevor sie zum Abtreiben auf die Blase kommt, in besonderen Gefäfsen, den sogenannten Maisch-Vorwärmern, bis auf die Temperatur von 75 — 80° Cels. erhitzt, wobei wegen der Dickflüssigkeit der Maische noch keine Alkoholdämpfe aus derselben entweichen. Man setzt die Maischvorwärmer in den Abzugskanal für den Rauch von der Feuerung der Blase, oder benutzt zur Erwärmung der Maische die gebundene Wärme der Lutterdämpfe, welche dieselben bei ihrer Verdichtung an das Kühlwasser abgeben. In Fig. 56 ist ein Vorwärmer der letztern Art dargestellt. Er ist von Holz, oder besser von Kupfer gemacht. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe treten bei *a* in das Kühlrohr des Vorwärmers ein und erwärmen die darin befindliche Maische, ehe sie nach dem gröfsern Kühlrohr zur vollständigen Abkühlung gelangen. Ist die Maische in der Blase abgetrieben und durch den Hahn *d* abgelassen, so wird der Hahn *b* geöffnet, um die vorgewärmte Maische aus dem Vorwärmer in die Blase treten zu lassen, worauf die Destillation bald wieder von neuem beginnt. Durch den Deckel des Vorwärmers geht eine Vorrichtung zum Umrühren der Maische, um die zu-

Digitized by Google

nächst des Kühlrohrs warm gewordene Maische mit der übrigen zu vermischen.

Fig. 56.



Auf ähnliche Weise benutzt man die gebundene Wärme des Lutterdampfes auch, um von früheren Destillationen erhaltenen Lutter zu *rectificiren*, indem man die Dämpfe zwischen dem doppelten Boden *einer* kleineren sehr flachen Destillirblase mit dazu gehörigem besondern Kühlfass leitet.

Ein Nachtheil der älteren einfacheren Apparate, welche immer über freiem Feuer erhitzt werden, besteht darin, dass die Maische wegen ihrer Dickflüssigkeit leicht anbrennt und der Branntwein einen brenzlichen Geschmack und Geruch davon bekommt. Da man diesem Uebelstande nicht vollkommen durch Rührvorrichtungen begegnen kann, hat man die Erhitzung durch Wasserdampf in Anwendung gebracht. Man leitet denselben fast immer in die Maische selbst, um die Anwendung gespannter Dämpfe zu vermeiden, welche bei der Erhitzung von aufsen nöthig wäre, um die zur Destillation der Maische nöthige Temperatur hervorzubringen. Den Dampf erzeugt man entweder in einem isolirt stehenden Dampfkessel, wobei man jedoch nur dann zugleich Ersparniss an Brennmaterial erzielt, wenn man gleichzeitig mehrere Blasen abzutreiben hat, oder man giebt der Blase einen doppelten Boden und verwendet die dadurch entstehende untere Abtheilung als Dampfkessel, aus welchem man den Wasserdampf in die obere als Blase dienende Abtheilung leitet. Durch diese Einrichtung wird die sonst bei einem frei stehenden Dampfkessel nach aufsen entweichende Wärme zur Heizung des unmittelbar darüber befindlichen Blasenbodens verwendet. Die Blase macht man etwa doppelt so hoch, als breit, damit die Wasserdämpfe auf ihrem weitern Wege vom Boden bis zur Oberfläche länger mit der Maische in Berührung bleiben und leitet das Dampfrohr ein kleines Stück längs der Bodenkante hin, um die Maische durch die ausströmenden Dämpfe in eine wirbelnde Bewegung zu versetzen.

Bei der Destillation durch Dampf ist das Anbrennen der Maische gänzlich vermieden und das Destillat daher von reinerem Geschmack,

Digitized by Google

wie auch freier von Fuselöl; dagegen ist es wasserhaltiger und bedarf einer stärkern Rectification, weil der Wassergehalt der Maische, wenn sie kalt eingefüllt wird, durch den darin verdichteten Dampf um etwa $\frac{1}{3}$ vermehrt wird, ehe die Destillation beginnt, sowie sich auch an der verhältnissmäfsig kleinern Oberfläche des Blasendeckels weniger Wasser aus den Dämpfen niederschlägt, ehe dieselben in den Kühlapparat gelangen.

In den neueren sogenannten Spiritusapparaten gewinnt man aus Maische, oder einer sonstigen gegohrenen Flüssigkeit, Alkohol von 75 — 85 Proc. Tr. und darüber durch eine einzige Destillation. Es sind dabei zwei Methoden in Anwendung gebracht. Die eine nur noch in Verbindung mit der andern in Anwendung kommende Methode besteht in unmittelbar auf einander folgenden Rectificationen des Destillats durch den Dampf der vorhergehenden Destillation in einem einzigen Apparate. Es seyen *A B C* zwischen der Destillirblase und dem Kühlapparat eingefügte Gefäfse, etwa kleine Destillirblasen, welche mit einander durch bis auf den Boden je eines Gefäfses reichende Röhren in Verbindung stehen, wie die Flaschen eines Woulf'schen Apparates, so dass der aus der Blase entweichende Dampf zuerst auf den Boden von *A*, von da ebenso nach *B* und endlich in das Kühlrohr gelange. Wird in der Blase Maische destillirt oder z. B. Lutter von 10 Proc. Alkoholgehalt, so verdichten sich dessen Dämpfe in dem kalten Gefäfse *A* zu einem Destillat, welches nach der Gröning'schen Tabelle Bd. I. S. 213 wenigstens im Anfange der Destillation einen Alkoholgehalt von 55 Proc. hat. Bald kommt jedoch diese Flüssigkeit auch ihrerseits durch die nachströmenden Dämpfe zum Sieden, nehmen wir an bei 85°, und giebt dann in *B* ein neues Destillat von 78 Proc. und so geht es fort, bis endlich in das Kühlrohr nur ganz starker Alkohol gelangt. Ganz ähnlich würde der Vorgang seyn, wenn man die Gefäfse mit Maische etc. füllte, die man am Ende der Destillation durch schicklich angebrachte Röhren aus einem Gefäfse in das andere und zuletzt aus *A* in die Blase fliefsen lassen könnte. Nach dieser Methode war der seiner Zeit sehr berühmte Apparat zur Destillation des Weins von Adam in Montpellier construirt.

Die zweite Methode, welche man die der theilweisen Verdichtung nennen könnte, gründet sich darauf, dass, wie sich bei dem Erhitzen eines flüssigen Gemisches aus Alkohol und Wasser zuerst verhältnissmäfsig mehr Alkohol als Wasserdämpfe entbinden, ebenso sich bei dem Abkühlen eines dampfförmigen Gemisches beider sich zuerst verhältnissmäfsig mehr Wasser als Alkoholdämpfe verdichten. Kühlt man daher ein solches Dampfgemisch nur unvollkommen ab, so verdichtet sich eine an Alkohol ärmere Flüssigkeit, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann, für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat giebt, als man durch nicht fractionirte Verdichtung erhalten haben würde. Der Grund davon liegt darin, dass Alkohol wegen seiner gröfsern Flüchtigkeit noch bei Temperaturen dampfförmig bleibt, bei welchen Wasserdämpfe sich schon zu verdichten anfangen. Die Gefäfse, welche zu einer solchen unvollkommnen Abkühlung des Dampfgemisches dienen, heifsen Rectificatoren oder Dephlegmatoren. Sie sind stets so eingerichtet, dass man ihnen durch umgebendes Wasser eine beliebige Temperatur geben und den darin sich verdichtenden schwachen Alkohol nach der Blase zurück abfliefsen

Digitized by Google

lassen kann. Man gebraucht dieselben oft zugleich als Maischvorwärmer, indem man sie statt Wasser mit Maische umgiebt, wodurch aber der Nachtheil entsteht, dass so lange alle Dämpfe verdichtet werden und in die Blase zurückfliefsen, bis die Maische diejenige Temperatur angenommen hat, bei welcher der Rectificator seinem Zwecke entspricht.

Die ältesten aber sehr unvollkommnen Rectificationen sind die sehr grofsen Helme, welche man früher bei der Branntweindestillation hatte, theils um der übersteigenden Maische Raum zu geben, theils weil man bemerkte, dass das Destillat stärker ausfiel. Viel besser wirkten die Mohrenköpfe, die dann aber mit keiner Tropfrinne versehen seyn durften. Man wendet sie hin und wieder noch jetzt an.

Digitized by Google

Fig. 57.

Um ein Beispiel der oben angegebenen beiden Methoden zu geben, beschreiben wir den sehr bekannten Pistorius'schen Apparat (Fig. 57).

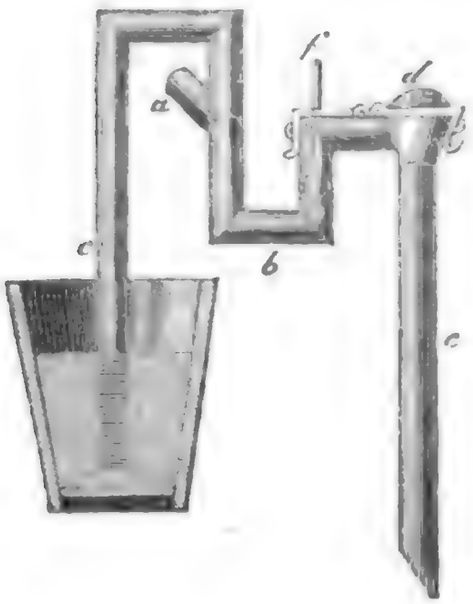
a und *h* sind 2 mit Rührwerken *f* versehene Maischblasen, wovon die erste durch auf dem Rost *s* brennendes Feuer, die zweite durch den davon abziehenden heifsen Rauch und die durch den Helmschnabel *g* in die Maische geleiteten Dämpfe der ersten Blase erhitzt wird. Es tritt darin eine Verstärkung des Alkoholgehaltes ein und bald entweichen aus ihr alkoholreichere Dämpfe. Sie gehen durch den Helmschnabel *l* und das fast rechtwinklich damit verbundene Rohr *n*, an welchem sich das Sicherheitsrohr *o* befindet nach dem Maischvorwärmer. Was sich in *l* und *n* verdichtet, fliefst wieder durch *m* in die Maische zurück. Die Dämpfe treten aus *n* bei *s* unter die Kappe *t*, welche sie nöthigt, durch den bei *q* angesammelten schwachen Alkohol zu gehen, worauf sie sich unter dem Boden des Maischvorwärmers ausbreiten, und um denselben nach den 2 in der Maische schief aufsteigenden Röhren *v* gelangen und von da in das sogenannte Pistorius'sche Becken, den eigentlichen Rectificator treten. Derselbe besteht aus 2 an ihrer Basis mit einander verbundenen stumpfen Kegeln, oder Becken, zwischen welchen eine Scheibe *c* parallel mit dem Deckel des Rectificators aufgehängt oder gestellt ist, so dass zwischen beiden ein enger Zwischenraum bleibt. Aufsen ist der Rectificator mit einem Rand versehen, so dass ein flaches Gefäfs entsteht, in welches man durch das Rohr *g* kaltes Wasser vom Boden des Kühlfasses fliefsen lassen kann. Die aus *w* in den Beckenapparat eintretenden schon unter dem Vorwärmer abgekühlten Dämpfe breiten sich unter der Scheibe aus, werden in dem engen Zwischenraume über der Scheibe nochmals abgekühlt und gelangen endlich reich an Alkohol durch das Ableitungsrohr *d* in den Kühlapparat. Alles, was sich im Rectificator und um den Vorwärmer verdichtet, sammelt sich unter dem letztern und sperrt die Kappe *t*, wo es durch die aus derselben kommenden Dämpfe bald zum Sieden erhitzt wird; es finden demnach in dem ganzen Apparate 3 Destillationen und 2 partielle Abkühlungen statt. Wenn die erste Blase abgetrieben ist, was man daran sehen kann, dass bei geöffnetem Hahn *d* sich keine alkoholhaltige Dämpfe mehr in dem kleinen Probekühlapparate *e* mehr verdichten, lässt man die Schlempe ab, lässt durch das geöffnete Ventil *B* die Maische aus der zweiten Blase in die erste fliefsen und öffnet dann die Hähne *S* und *y*, wodurch die Maische des Vorwärmers und die im Rectificator verdichtete schwache alkoholhaltige Flüssigkeit nach der zweiten Blase fliefsen; worauf man den Vorwärmer mittelst der Pumpe *q'* aus dem im Keller befindlichen Maischbehälter *p'* wieder füllt.

K ist ein Rohr, durch welches man Wasser aus dem Kühlfass in dem Maischvorwärmer fliefsen lassen kann. *c* ein sich nach Innen öffnendes Sicherheitsventil, um der Luft Zutritt in die erste Blase zu gestatten, wenn in derselben bei dem Dämpfen des Feuers ein luftleerer

Digitized by Google

Raum entsteht, und *Z* ist ein Rührapparat, um die Maische im Vorwärmer von Zeit zu Zeit umzurühren. *y'* sind eiserne Luftheizungsröhren, welche nach der Malzdarre führen. *i* ist ein kleiner Apparat, der dazu dient, die atmosphärische Luft von dem Kühlapparate abzusperren, um der Essigsäurebildung zu begegnen. Er ist in Fig. 58 vergrößert dargestellt. Das Destillat tritt durch *a* ein und sperrt den Schenkel *b*, ehe es durch die Röhre *e* nach der Vorlage abfließen kann. Der in Wasser tauchende Schenkel *c* dient als Sicherheitsrohr. *f'* ist ein Aräometer, um die Stärke des übergehenden Alkohols zu prüfen. *d* ist eine Glasscheibe, um die Menge des abfließenden Destillats zu beobachten. Wie man sieht, verbindert dieser kleine Apparat auch Entwendungen von Alkohol durch die Arbeiter[1]). *E.*

Fig. 58.



Destillation, trockne, *Distillation sèche, dry distillation*, nennt man den Process der Zerstörung, welchen die organischen Körper durch die Einwirkung der Wärme erleiden. Der Ausdruck ist von der Art und Weise hergenommen, wie derselbe gewöhnlich eingeleitet wird. Die Körper werden in Glas- oder Metall-Retorten der Einwirkung der Wärme ausgesetzt und die Producte, je nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur starr, flüssig oder gasförmig sind, in geeignete Vorlagen und Condensationsapparate geleitet oder in Glocken, die mittelst Flüssigkeiten gesperrt sind, aufgefangen. Diese Form des Zerstörungsapparates ist indessen vorzugsweise auf feste Körper berechnet; flüssige oder gasförmige leitet man in der Regel durch glühende Röhren, welche mit ähnlichen Vorrichtungen in Verbindung stehen.

Wird ein organischer Körper der Wärme ausgesetzt, so tritt früher oder später eine Temperatur ein, bei welcher er als solcher nicht mehr bestehen kann; seine Elemente ordnen sich zu einfacheren Verbindungen, welche theils entweichen und sich auf diese Weise jeder weitern Einwirkung der Wärme entziehen, theils in dem Destillirgefäfse zurückbleiben, indem sie ihrer einfachern Zusammensetzung wegen der gegebenen Temperatur zu trotzen vermögen. Bei steigender Temperatur erneut sich fortwährend derselbe Vorgang, bis endlich der ganze Körper, unter Zurücklassung einer größern oder geringern Menge wasserstoff- oder stickstoffhaltiger Kohle, in die einfachsten unorganischen Verbindungen, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Ammoniak und

[1]) Ausführliches über Branntweindestillations- und Spiritus-Apparate findet sich in Prechtl's technologischer Encyklopädie; Schubarth's technischer Chemie; Förster's Gewerbsbetrieb der Branntweinbrennerei; Otto's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe; Dorn's praktischer Anleitung zum Bierbrauen und Branntweinbrennen; Gall's rheinländischem Dampfbrennapparate, und dessen übrigen Schriften; Schwarz, mehrere Schriften über Dampfdestillirapparate.

Digitized by Google

Wasser aufgegangen ist. Zwischen dem Anfange der Zerlegung und den genannten letzten Zersetzungsproducten destillirt eine grofse Anzahl von intermediären Verbindungen.

Man hat daher bei der trocknen Destillation zu berücksichtigen:

1) die flüchtigen Producte,

2) den in der Retorte bleibenden Rückstand.

Beide sind wesentlich von der Zusammensetzung des Körpers und der eingehaltenen Temperatur abhängig. Der Erfolg der Destillation wird um so einfacher, je reiner der zu zerstörende Körper und je sorgfältiger die Leitung der Temperatur. Enthält der Körper Beimengungen, so werden sich diese ebenfalls zersetzen, man erhält also gemischte Zersetzungsproducte. Etwas Aehnliches wird durch eine jähe Steigerung der Temperatur herbeigeführt. Neben den Zersetzungsproducten des Körpers selbst entstehen Zersetzungsproducte der Zersetzungsproducte, vielleicht der dritten und vierten Ordnung. Eines der gewöhnlichsten Producte der trocknen Destillation bei mäfsigen Temperaturen ist die Essigsäure. Nun weifs man aber, dass die Dämpfe von Essigsäure, durch glühende Röhren getrieben, in Aceton und Kohlensäure zerfallen. Bei noch höheren Temperaturen endlich erleidet auch das Aceton wieder eine Umsetzung, indem es sich in Wasser und eigenthümliche ölartige Kohlenwasserstoffe zerlegt. Dieser Verwicklung begegnet man, indem man periodenweise gewisse Temperaturen stationär erhält. Wenn bei der gegebenen Temperatur nichts mehr übergeht, erhöht man dieselbe von neuem und erhält auf diese Weise die Zersetzungsproducte aus verschiedenen Perioden der Destillation gesondert.

Keine dieser Bedingungen ist eingehalten bei den gewöhnlichen trockenen Destillationen zum Behufe technischer Zwecke, bei der Verkohlung des Holzes, bei der Destillation der Steinkohlen, harzartiger und fetter Körper zur Gewinnung der Leuchtgase. Ein Gemenge der verschiedensten Substanzen wird rasch einer ganzen Reihe von Temperaturen ausgesetzt, daher die Mannichfaltigkeit der Zersetzungsproducte, daher neben in der Retorte zurückbleibender Kohle und neben der grofsen Menge sich entwickelnder Gase, die Unzahl von Verbindungen, welche die Flüssigkeiten ausmachen, die man gewöhnlich mit dem Namen: Theere bezeichnet.

In allen diesen Fällen ist die Zersetzung so verwickelt, dass es beinahe unmöglich ist, sie in ihren einzelnen Phasen zu verfolgen; am wenigsten eignen sie sich daher, um den Modus dieses Zerstörungsprocesses zu erkennen und die Gesetze festzustellen, nach welchen die Zersetzung erfolgt. Zur Aufstellung allgemeiner Gesetze ist das umfassendste Studium der trocknen Destillation bestimmter, chemischer Verbindungen mit der sorgfältigsten Berücksichtigung der Temperatur-Verhältnisse erforderlich. Vieles bleibt in dieser Beziehung noch zu thun übrig, immerhin aber lassen sich nach dem, was bereits vorliegt, schon einige Anhaltspunkte geben, nach denen sich der Vorgang im Allgemeinen beurtheilen lässt.

A. Destillation stickstofffreier Körper.

Verfolgen wir die trockne Destillation bei diesen Körpern in ihren verschiedensten Stadien, so zeigt sich, dass das Wesen dieser Zersetzung in einem constanten Austreten des Sauerstoffes

Digitized by Google

besteht. Dieser Sauerstoff tritt aus in der Form von Oxyden der Kohle, besonders Kohlensäure, in der Form von Wasser und endlich in der Form von Kohlenwasserstoffoxyden. Wenn aller Sauerstoff der Materie auf diese Weise verbraucht ist, so entweichen Kohlenstoff und Wasserstoff, zu mannichfaltigen Kohlenwasserstoffen, besonders ölbildendem Gas und Sumpfgas vereinigt, aus dem destillirten Körper. Viele Substanzen zerfallen auf diese Weise geradezu in die genannten flüchtigen Verbindundungen, andere hinterlassen einen Rückstand von Kohle, welcher in der Regel mehr oder weniger Wasserstoff enthält.

Eine Menge von Beispielen lassen sich als Belege für das Gesagte anführen.

Salicylsäure und Lecanorin verwandeln sich durch die Elimination von Kohlensäure in Karbolsäure (Phenylhydrat) und Orcin.

1 Aeq. Salicylsäurehydrat	$C_{14}H_{12}O_6$
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Karbolsäure . .	$C_{12}H_{12}O_2$.

1 Aeq. Lecanorin . . .	$C_{18}H_{16}O_8$
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. wasserfr. Orcin .	$C_{16}H_{16}O_4$.

In derselben Form verliert das Margaron seinen ganzen Sauerstoffgehalt, aller Wasserstoff wird als Kohlenwasserstoff eliminirt, es bleibt Kohle in dem Destillirgefäfse.

1 Aeq. Margaron . .	$C_{68}H_{132}O_2$
— 1 Aeq. Kohlensäure . .	$C \quad O_2$
— 1 Aeq. Kohlenwasserstoff	$C_{66}H_{132}$
= 1 Aeq. Kohle	C

Zucker verwandelt sich in Caramel, indem ein Theil seines Sauerstoffs als Wasser entweicht. Auf dieselbe Weise giebt die trockne Destillation von Aepfelsäure zur Bildung von Maleinsäure und Fumarsäure Veranlassung.

2 Aeq. Aepfelsäurehydrat	$C_{16}H_{24}O_{20}$
— 4 Aeq. Wasser . . .	$H_8 \, O_4$
— 1 Aeq. Maleinsäurehydrat	$C_8 \, H_8 \, O_8$
= 2 Aeq. Fumarsäurehydrat	$C_8 \, H_8 \, O_8$.

Alkohol zerfällt durch schwach glühende Röhren geleitet in Wasser und Aldehyd, welche allen Sauerstoff desselben enthalten, während der übrig gebliebene Kohlenstoff und Wasserstoff in der Form von ölbildendem Gas und Sumpfluft entweichen.

2 Aeq. Alkohol	$C_8H_{24}O_4$
— 2 Aeq. Wasser . . .	$H_4 \, O_2$
— 2 Aeq. Oelbildendes Gas.	C_2H_4
— 2 Aeq. Sumpfgas . . .	C_2H_8
= 1 Aeq. Aldehyd . . .	$C_4H_8O_2$.

Beispiele, wo der Sauerstoff in der Form von Kohlensäure und Wasser entfernt wird, liefert uns die trockne Destillation einer grofsen

Digitized by Google

Anzahl von organischen Säuren, welche sich unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser in sogenannte Pyrogensäuren, Brenzsäuren (s. d. Art.) verwandeln.

Auf diese Weise wird Schleimsäure in Pyroschleimsäure übergeführt.

1 Aeq. Schleimsäure .	$C_{12}H_{16}O_{14}$
— 5 Aeq. Wasser . . .	$H_{10}O_5$
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Pyroschleimsäure	$C_{10}H_6\ O_5$.

Ebenso geht Meconsäure in Komensäure über, welche letztere bei höherer Temperatur sich in Pyromeconsäure verwandelt, indem sie durch Austreten von Wasser und Kohlensäure von neuem einen Sauerstoffverlust erleidet.

1 Aeq. Meconsäure . .	$C_{14}H_8O_{14}$
— 2 Aeq. Wasser . . .	H_4O_2
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Komensäure . .	$C_{12}H_4O_8$.

1 Aeq. kryst. Komensäure	$C_{12}H_8O_{10}$
— 1 Aeq. Wasser . . .	H_2O
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Pyromeconsäure .	$C_{10}H_6O_5$.

In der ersten Periode der trocknen Destillation der Citronsäure tritt Sauerstoff aus in der Form von Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, wir behalten als Rückstand Aconitsäure.

1 Aeq. kryst. Citronsäure	$C_{12}H_{20}O_{16}$
— 5 Aeq. Wasser . . .	$H_{10}O_5$
— 4 Aeq. Kohlenoxyd . .	$C_4 \quad O_4$
— 1 Aeq. Kohlensäure . .	$C \quad O_2$
— 1 Aeq. Aceton . . .	$C_3\ H_6\ O$
= 1 Aeq. Aconitsäure . .	$C_4\ H_4\ O_4$.

Wird die Destillation weiter fortgesetzt, so treten von neuem Kohlensäure und Wasser aus und die Aconitsäure verwandelt sich in Citraconsäure.

3 Aeq. Aconitsäure . .	$C_{12}H_{12}O_{12}$
— 2 Aeq. Wasser . . .	$H_4\ O_2$
— 2 Aeq. Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
= 2 Aeq. Citraconsäure .	$C_{10}H_8\ O_6$.

Wollte man das Wesen der trocknen Destillation dieser Körperklasse in kurzen Worten fassen, so liefse sie sich bezeichnen als eine im Innern der Materie sich vollendende Verbrennung. Neben den unorganischen Verbrennungsproducten der Kohle und des Wasserstoffs entstehen gleichzeitig Oxydationsstufen zahlreicher Kohlenwasserstoffradicale, deren Flüchtigkeit sie der weitern Zerstörung entzieht; endlich nachdem kein Sauerstoff mehr vorhanden, welcher den Verbrennungsprocess unterhalten könnte, kommt die Reihe der Kohlenwasserstoffe, ölbildendes Gas, Sumpfgas, welche, wenn die Temperatur den höchsten Grad erreicht hat, in Wasserstoff und Kohle zerfallen.

Digitized by

B. Destillation stickstoffhaltiger Körper.

Wie bei den stickstofffreien Körpern die Zersetzung durch trockne Destillation in einem fortwährenden Sauerstoffverlust bestand, so charakterisirt sie sich bei stickstoffhaltigen durch ein gleichzeitiges Austreten des Stickstoffs Dieses Austreten findet zumeist in der Form von Ammoniak statt, ferner in der Form von Cyan oder dessen Wasserstoffverbindung Blausäure. Seltner werden Stickstoff, Kohle und Wasserstoff zu eigenthümlichen Verbindungen gruppirt, ausgeschieden, welche sich ihrem chemischen Charakter nach aufs engste dem Ammoniak anschliefsen.

Die Zersetzungsproducte des Harnstoffs bei der trocknen Destillation sind Cyansäure, unlösliche Cyanursäure (Cyamelid) und regenerirter Harnstoff. Harnstoff zerlegt sich in Ammoniak und Cyanursäure. Die Cyansäure ist ein weiteres Zersetzungsproduct der Cyanursäure, welche sich in 3 Aequivalente einer einfachern Verbindung von derselben Zusammensetzung spaltet. Indem Cyansäure und Ammoniak wieder zusammentreffen, regenerirt sich der Harnstoff.

3 Aeq. Harnstoff . .	$C_6N_{12}H_{24}O_6$
— 3 Aeq. Ammoniak . .	N_6H_{18}
= 1 Aeq. Cyanursäure .	$C_6N_6H_6O_6$.

$$\overbrace{C_6N_6O_3, 3(H_2O)}^{\text{1 Aeq. Cyanursäure}} = \overbrace{3(C_2N_2O, H_2O)}^{\text{3 Aeq. Cyansäure.}}$$

Aehnliche Zersetzungsproducte, wie der Harnstoff, liefert die Harnsäure. Nebenbei entsteht hier noch Kohlensäure und Blausäure. In der Retorte bleibt eine braune, stickstoffreiche Kohle zurück.

Oxalsaures Ammoniak verwandelt sich beim langsamen Erhitzen in Oxamid, indem nur Sauerstoff in der Form vom Wasser abgeschieden wird. Sehr rasch einer hohen Temperatur ausgesetzt, zerfällt es dagegen in Wasser, Kohlenoxyd, Blausäure, Cyansäure und Ammoniak, welche beiden letzteren unter den Destillationsproducten sich gröfstentheils in der Form von Harnstoff wiederfinden.

4 Aeq. Oxalsaures Ammoniak	$C_8N_8H_{24}O_{12}$
— 8 Aeq. Wasser	$H_{16}O_8$
— 2 Aeq. Kohlenoxyd . . .	C_2O_2
— 1 Aeq. Blausäure	$C_2N_2H_2$
— 2 Aeq. Cyansäure	$C_4N_4O_2$
= 1 Aeq. Ammoniak . . .	N_2H_6.

Indigo giebt bei der trocknen Destillation neben einer kleinen Menge sublimirten Indigo's und mehreren öligen und harzartigen Materien, die nur sehr unvollkommen bekannt sind, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und als besonders bemerkenswerthes Product Krystallin (Anilin, Kyanol), dessen chemisches Verhalten in hohem Grade dem Ammoniak ähnelt. Dieselbe organische Basis wird neben Kohlensäure bei der trocknen Destillation des Anthranilsäurehydrates erhalten.

Digitized by Google

1 Aeq. Anthranilsäurehydrat		$C_{14}H_{14}N_2O_4$
— 2 Aeq. Kohlensäure . . .	C_2	O_4
= 1 Aeq. Krystallin		$C_{12}H_{14}N_2$.

Endlich findet sie sich unter den Producten der trocknen Destillation der Steinkohle.

In ähnlicher Weise, wie dies bisher für bestimmte chemische Verbindungen gezeigt worden ist, findet die Zersetzung bei den mannichfaltigen Gemengen statt, welche behufs der Erreichung technischer Zwecke der Destillation unterworfen werden. Die Form der Zerstörung, der Erfolg der Destillation ist jedoch in diesen Fällen meist zu verwickelt, als dass er sich durch einfache Gleichungen veranschaulichen liefse. Es bleibt uns daher jetzt nur noch übrig, einen Blick auf die äufseren Erscheinungen zu werfen, welche solche Destillationen gewöhnlich begleiten.

Werden Holz, Torf, überhaupt ähnliche Körper der zerstörenden Destillation unterworfen, so nehmen sie rasch eine dunkle Farbe an, die Retorte erfüllt sich bald mit einem dichten, weifsen, undurchsichtigen Rauche; es destillirt Wasser über, anfangs farblos, später gelb werdend, endlich braun. Bei stärkerer Einwirkung der Wärme schwimmen auf dem Wasser durchsichtige Oeltropfen, die schnell trübe und von dunkler Farbe werden. Gegen das Ende der Operation geht ein zähes schwarzes Liquidum über, welches sich theilweise in dem früher überdestillirten Oele löst, damit einen dunklen, zähen, öligen Brei bildend. Der gröfste Theil desselben erstarrt aber beim Erkalten des Apparates und bekleidet als ein schwarzer, pechartiger Ueberzug die innere Wand des Retortenhalses. Im Verlauf der Operation entwickeln sich eine Menge permanenter Gase. Als Rückstand bleibt in der Retorte Kohle, die, wenn die Materie beim Destilliren schmolz, aufgeblasen, porös, graphitähnlich glänzend, spröde ist und sich zur Entfernung von Farbe, Geruch und Geschmack nur wenig eignet. Diese Eigenschaft besitzt dagegen die Kohle nichtgeschmolzener Substanzen in hohem Grade, besonders wenn dieselben stickstofthaltig waren.

Man hat also aufser der zurückbleibenden Kohle bei dieser Art von Destillationen im Wesentlichen drei verschiedene Klassen von Zersetzungsproducten zu unterscheiden:

1) Die wässerige Flüssigkeit.

2) Das ölartige Liquidum (Theer).

3) Die gasförmigen Producte.

Die Zusammensetzung der genannten Flüssigkeiten wechselt nun, wie bereits bemerkt, aufserordentlich je nach der Zusammensetzung der zerstörten Materie oder der Zerstörungs-Temperatur. Indessen lassen sich hier doch einige fast nie fehlende Producte besonders hervorheben.

Die wässerige Flüssigkeit hat stets eine gelbe oder braune Farbe, welche sie theils einer kleinen Quantität des braunen Oels, das sich ein wenig in Wasser löst, theils einem eigenthümlichen, extractähnlichen, stickstoffhaltigen Stoffe verdankt. Sie reagirt, wenn die zersetzte Materie keinen Stickstoff enthält, stets sauer von Essigsäure, welche sich bei vielen dieser Destillationen, namentlich bei der des Holzes in so grofser Menge erzeugt, dass man nicht verschmäht hat, die bei der Meilerverkohlung sich bildenden Flüssigkeiten in eigens unter den Meilern angelegten Canälen zusammen und auf Essigsäure zu benutzen.

Digitized by

Aufser der Essigsäure, jedoch weniger allgemein, enthält das wässerige Destillat (besonders von der Zerstörung des Holzes) noch einige Substanzen, die hier nur dem Namen nach aufgeführt werden sollen. Es ist dies vor allem ein Körper, der ein vollkommnes Analogon des Alkohols darbietet, der Holzgeist (Methyloxydhydrat), ferner Lignon, Xylit, Mesit (s. alle diese Art.), eigenthümliche flüchtige Flüssigkeiten, welche sich sämmtlich mit Wasser mischen.

Enthielt der destillirte Körper Stickstoff, so ist die Essigsäure stets mit Ammoniak gesättigt. Es bildet sich gleichzeitig eine Menge kohlensauren Ammoniaks, welches dem Destillate eine alkalische Reaction verleiht. Die trockne Destillation thierischer Materien, welche sich sämmtlich durch einen hohen Stickstoffgehalt auszeichnen, ist die Quelle aller unserer Ammoniakverbindungen. — Neben kohlensaurem Ammoniak ist ferner Cyanammonium ein selten fehlender Bestandtheil dieser Flüssigkeit.

Das wässerige Destillat des Holzes enthält ebenfalls stets essigsaures Ammoniak. Den Stickstoff liefert das im Pflanzensafte enthaltene Albumin.

Vielen der Materien, welche gewöhnlich der Destillation unterworfen werden, ist ferner Schwefel ein fast nie fehlender Begleiter. Die wässerige Flüssigkeit enthält demnach aufser den bereits genannten Verbindungen auch fast immer kleine Mengen von Schwefelammonium und etwas schwefligsaures Ammoniak. In dem Destillate des Holzes ist nur sehr wenig von diesen Verbindungen enthalten, indem der Schwefelgehalt des Albumins sehr unbedeutend ist. Sehr reichlich treten aber diese Producte bei der Destillation der Steinkohle auf, welche fast immer von Schwefelkies begleitet ist.

Viel zusammengesetzter noch als der wässerige Theil des Destillates ist das braune, ölige Liquidum, welches neben dem Wasser übergeht und in der Regel mit dem Namen Theer bezeichnet wird. Berzelius unterscheidet in dieser Flüssigkeit, welche er im Allgemeinen unter dem Namen brenzliches Oel (s. Art. Brenzöl) aufführt, im Besondern zwei verschiedene Klassen von Verbindungen, nämlich die ölartigen Körper, welche in der Mitte der Destillation übergehen, und die in der letzten Periode destillirende pechartige Materie. Er nennt die erstere Klasse von Verbindungen Brandöle (Pyrelain, Pyrostearin), die letztere Brandharz (Pyrretin). Die Anzahl der unter diesen generellen Namen begriffenen Körper ist aufserordentlich grofs und verhältnissmäfsig noch wenig bekannt.

Bis jetzt sind nur die Theere des Holzes und der Steinkohlen, ersterer von Reichenbach, letzterer von Runge und Laurent genauer erforscht worden. Die genannten Chemiker isolirten aus diesen complicirten Gemengen eine grofse Anzahl interessanter Stoffe, welche bis jetzt nur theilweise ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Die analysirten sind meistens Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Eupion, Pyrén, Chrysén, Naphtalin, Anthracén) oder Kohlenwasserstoffoxyde (Kreosot, Karbolsäure). Der Steinkohlentheer enthält ferner zwei organische Basen, Krystallin und Leukol, welche alle Eigenschaften der natürlichen besitzen (s. d. Art. Theer und Steinkohlentheer.)

Retinnaphta, Retinyl, Retinol und Metanaphtalin, sämmtlich Verbindungen, welche Pelletier und Walter aus der theer-

Digitized by Google

artigen Flüssigkeit isolirten, die sich bei der Destillation harziger Körper behufs der Gewinnung des Leuchtgases absetzt, sind den bereits genannten ähnliche Kohlenwasserstoffe.

Bei der Destillation thierischer Materien sammelt sich in den Condensationsapparaten, durch welche man die sich entwickelnden Gase leitet, auf der Flüssigkeit, welche essigsaures und kohlensaures Ammoniak gelöst enthält, ein braunes Oel von unerträglichem Gestank, welches unter dem Namen Hirschhornöl (*Oleum cornu cervi*) bekannt ist. Mehrmals destillirt stellt diese Flüssigkeit das sogenannte Dippel'sche Oel (*Oleum animale Dippelii*) dar. Unverdorben hat dieses Theeröl der Destillation thierischer Körper untersucht, und darin neben Cyanammonium vier verschiedene, ölartige, organische Basen gefunden, welche er mit den Namen Odorin, Animin, Olanin und Ammolin (s. d. Art.) bezeichnet. Unverdorben hat diese auf sehr umständlichen Wegen erhaltenen Körper nicht analysirt und Reichenbach ihre Existenz zweifelhaft zu machen gesucht. Jedoch ist die Bildung dieser Basen an und für sich nicht unwahrscheinlicher, als die Erzeugung von Krystallin und Leukol bei der Destillation der Steinkohlen. Jedenfalls verdiente diese Frage durch eine erneute, gründliche Untersuchung endlich einmal entschieden zu werden.

Im Laufe der Destillation entwickelt sich eine reichliche Menge permanenter Gase. In vielen Fällen bilden diese Gase den Zweck der Destillation. Sie bestehen vorzugsweise aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendem Gas, Sumpfgas, Wasserstoffgas und mitunter Stickgas. Die relativen Quantitäten, in welchen sie auftreten, sind wieder in hohem Grade von der Zusammensetzung der destillirten Materie abhängig. Enthält sie sehr viel Sauerstoff, so werden vorzugsweise Kohlensäure und Kohlenoxyd gebildet. In dem Maſse, als der Sauerstoffgehalt geringer ist, nimmt die Menge der Kohlenwasserstoffe zu. Die Zusammensetzung der Gase ist ferner von dem Stadium der Destillation, von der Temperatur also bedingt; in den verschiedenen Perioden ist dieselbe eine durchaus verschiedene.

Im Beginne der Destillation entwickelt sich bei sauerstoffhaltigen Körpern fast kein permanentes Gas. Die Zerstörung besteht in diesem Zeitabschnitt fast nur in einem Austreten des Sauerstoffs in der Form von Wasser. Je langsamer die Temperatur steigt, um so gröſser ist die Menge des Sauerstoffs, welche als Wasser entfernt wird, ein Umstand, der bei der Verkohlung des Holzes wohl berücksichtigt werden muss, wo ein möglichst geringer Kohleverlust Hauptaufgabe ist. Bei steigender Temperatur beginnt die Kohle sich zu oxydiren, es entwickelt sich Kohlensäure, der nur wenig ölbildendes Gas beigemengt ist. Im Verlaufe der Operation nimmt die Entwickelung der Kohlensäure wieder ab; statt ihrer tritt Kohlenoxydgas auf, gröſstentheils durch Reduction der Kohlensäure gebildet, welche an den heiſseren Stellen des Apparates mit glühender Kohle in Berührung kommt. Zu gleicher Zeit vermehrt sich die Entwickelung der Kohlenwasserstoffe, welche im Anfang fast nur aus ölbildendem Gase, später mehr aus Sumpfgas bestehen. Wenn die Temperatur den höchsten Grad erreicht hat, entwickelt sich fast nur Wasserstoffgas neben äuſserst geringen Mengen Kohlenoxyd und Sumpfgas. Das Wasserstoffgas wird zum Theil durch die Zersetzung des Sumpfgases in Freiheit gesetzt, welches in hoher Temperatur in seine Elemente zerfällt, theils aus dem Wasser, welches noch immer aus dem

Digitized by Google

Innern der Retorte, wo die Temperatur minder hoch ist, entweicht und durch die an den Wänden glühende Kohle seines Sauerstoffs beraubt wird.

Zur Darstellung der Leuchtgase werden stets Materien verwendet, welche wenig Sauerstoff enthalten, damit man durch Oxydation nicht zu viel Kohle und Wasserstoff verliere; gewöhnlich bedient man sich der Steinkohlen, Harze und fetten Körper. Von besonderm Interesse ist bei derlei Destillationen das Einhalten einer richtigen Temperatur. Wird die Temperatur nicht rasch genug gesteigert, so wird die Quantität des Gases unnützlich durch Bildung einer grofsen Menge von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.) verringert. Steigt dagegen die Temperatur zu hoch, so büfst das Gas einen grofsen Theil seiner Leuchtkraft ein, indem durch Zersetzung des ölbildenden Gases Sumpfgas und Wasserstoffgas überhandnehmen, und namentlich die Bildung einer Menge äufserst flüchtiger Kohlenwasserstoffe, welche das Leuchtvermögen aufserordentlich erhöhen, verhindert wird.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, die Henry bei der Untersuchung eines Gases erhielt, welches aus Wigan-Cannel bereitet wurde. Sie geben besonders über den Wechsel in der Zusammensetzung des Gasgemenges in den verschiedenen Stadien der Destillation belehrenden Aufschluss. Es wurden erhalten:

	Nach 1 Stunde.	Nach 5 Stunden.	Nach 10 Stunden.
Oelbildendes Gas	13	7	0
Sumpfgas . . .	82,5	56	20
Kohlenoxyd . .	3,2	11	10
Wasserstoffgas .	0	21,3	60
Stickgas . . .	13	4,7	10

C. Trockne Destillation unter Mitwirkung starker Basen.

Wird eine organische Materie mit irgend einem unorganischen Körper, einfach oder zusammengesetzt, der trocknen Destillation unterworfen und der beigemengte Körper kann unter den gegebenen Bedingungen eine Veränderung erleiden, so werden die Zersetzungsproducte in der Regel von denen sehr verschieden seyn, welche sie für sich destillirt geliefert haben würde. Während sich früher nur die speciellen Affinitäten der Elemente des Körpers selbst in der Umsetzung geltend machten, treten nunmehr aufserdem mächtige, fremde Verwandtschaften in's Spiel, welche den Erfolg des Processes wesentlich verändern müssen.

Hier ist nun begreiflich der Combination keine Grenze mehr gesteckt.

Der beigemengte Körper wird je nach seiner Natur einen gewissen Antheil seiner Bestandtheile abgeben, welche sich, in mannichfaltiger Weise gebunden und vertheilt, in den Destillationsproducten wiederfinden müssen, oder er entzieht der Materie eine gewisse Summe von Elementen, die mit ihm in einer Form verbunden bleiben, welche sie der Zersetzung bei der gegebenen Temperatur entzieht. Durch Zusatz von Metallen, welche der Substanz in der Hitze Sauerstoff entziehen, wird die Destillation ihrem Wesen nach zu einem Reductionsprocesse. Sauerstoffreiche Oxyde dagegen bewirken die Bildung von höher oxydirten Producten, als die Materie für sich destillirt, geliefert haben würde. Beimengungen von Schwefelmetallen können zur Erzeugung mannichfaltiger Schwefelverbindungen in den Destillationsproducten Veranlassung geben.

Digitized by Google

Auf diese Weise wird die trockne Destillation zur Quelle einer unbegrenzten Anzahl neuer Verbindungen.

Von allen den hier gedenkbaren Fällen soll nur die trockne Destillation unter Mitwirkung der Erden und Alkalien als die gewöhnlichste von allen noch etwas näher betrachtet werden.

Bei der Destillation stickstofffreier Körper für sich sehen wir, wie der Sauerstoff in verschiedener Form aus der Verbindung eliminirt, der Rückstand also fortwährend sauerstoffärmer wird; destillirt man den Körper mit Basen, so tritt der umgekehrte Fall ein, der Sauerstoff wird ganz oder theilweise als Kohlensäure oder Wasser fixirt, welche mit der Basis verbunden als Rückstand bleibt, während nur Kohlenwasserstoffe oder deren Oxyde entweichen.

So liefern eine grofse Reihe organischer Säuren mit Kalk (im Kalksalze) destillirt, kohlensauren Kalk im Rückstand, während die übrigen Elemente in der Form eigenthümlicher, indifferenter Kohlenwasserstoffoxyde sich verflüchtigen. Die Kalksalze der Essigsäure, Benzoesäure, Baldriansäure (Löwig) und Campholsäure zersetzen sich auf diese Weise in Kohlensäure auf der einen und Aceton, Benzon, Valeron und Campholon auf der andern Seite.

1 Aeq. Essigsaurer Kalk . .	$C_4H_6O_3$, CaO
— 1 Aeq. Kohlensaurer Kalk .	C O_2, CaO
= 1 Aeq. Aceton	C_3H_6O.
1 Aeq. Benzoesaurer Kalk .	$C_{14}H_{10}O_3$, CaO
— 1 Aeq. Kohlensaurer Kalk .	C O_2, CaO
= 1 Aeq. Benzon	$C_{13}H_{10}O$.
1 Aeq. Baldriansaurer Kalk .	$C_{10}H_{18}O_3$, CaO
— 1 Aeq. Kohlensaurer Kalk .	C O_2, CaO
= 1 Aeq. Valeron	$C_9H_{18}O$.
1 Aeq. Campholsaurer Kalk .	$C_{20}H_{34}O_3$, CaO
— 1 Aeq. Kohlensaurer Kalk .	C O_2, CaO
= 1 Aeq. Campholon . . .	$C_{19}H_{34}O$.

Rohrzucker mit Kalk destillirt zerfällt in Kohlensäure und Wasser, welche mit dem Kalk vereinigt bleiben, während Aceton und Metaceton übergehen.

1 Aeq. wasserfreier Rohrzucker	$C_{12}H_{18}O_9$
— 3 Aeq. Kohlensäure	C_3 O_6
— 1 Aeq. Wasser	H_2O
— 1 Aeq. Aceton	C_3H_6O
= 1 Aeq. Metaceton	$C_6H_{10}O$.

Destillirt man die Hydrate organischer Säuren mit Kalk oder Baryt, so wird aufser dem ganzen Sauerstoffgehalte des Körpers selbst auch der Sauerstoff des Hydratwassers fixirt, so dass also der Materie eine Quantität Kohlensäure entzogen wird, welche genau der disponiblen Sauerstoffmenge entspricht. Das Hydrat der Essigsäure (durch Destillation von krystallisirtem essigsauren Natron mit kaustischem Baryt; Dumas), der Benzoesäure, der Zimmetsäure und Cuminsäure verwandeln sich auf diese Weise durch Verlust ihres ganzen Sauer-

Digitized by Google

stoffgehaltes in der Form von Kohlensäure, in Sumpfgas, Benzol, Cinnamol und Cumol (Cumén).

1 Aeq. Essigsäurehydrat .	$C_4H_8O_4$
— 2 Aeq. Kohlensäure . . .	$C_2 \quad O_4$
= 2 Aeq. Sumpfgas	C_2H_8.
1 Aeq. Benzoesäurehydrat .	$C_{14}H_{12}O_4$
— 2 Aeq. Kohlensäure . . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Benzol	$C_{12}H_{12}$.
1 Aeq. Zimmetsäurehydrat	$C_{18}H_{16}O_4$
— 2 Aeq. Kohlensäure . . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Cinnamol . . .	$C_{16}H_{16}$.
1 Aeq. Cuminsäure . . .	$C_{20}H_{24}O_4$
— 2 Aeq. Kohlensäure . . .	$C_2 \quad O_4$
= 1 Aeq. Cumol	$C_{18}H_{24}$.

Alkoholdämpfe über rothglühenden Aetzbaryt geleitet, erleiden dieselbe Zersetzung, wie das Hydrat der Essigsäure.

1 Aeq. Alkohol	$C_4H_{12}O_2$
— 1 Aeq. Kohlensäure . . .	$C \quad O_2$
= 3 Aeq. Sumpfgas	C_3H_{12}.

Eine ähnliche Wirkung übt der Zusatz eigentlicher Alkalien aus. Wird Weinsäure und Citronsäure mit Kalihydrat gelinde geschmolzen, so wird Wasser und Oxalsäure gebildet, welche sich mit dem Kali verbinden, während Essigsäure entweicht.

1 Aeq. kryst. Weinsäure	$C_8H_{12}O_{12}$
— 2 Aeq. Wasser . . .	$H_4 \, O_2$
— 2 Aeq. Oxalsäure . . .	$C_4 \quad O_6$
= 1 Aeq. Essigsäurehydrat .	$C_4H_8 \, O_4$.
1 Aeq. kryst. Citronsäure	$C_{12}H_{20}O_{16}$
— 2 Aeq. Wasser . . .	$H_4 \, O_2$
— 2 Aeq. Oxalsäure . . .	$C_4 \quad O_6$
= 2 Aeq. Essigsäurehydrat .	$C_8 \, H_{16}O_8$

Wird dagegen eine sehr hohe Temperatur gegeben und das Kalihydrat im Ueberschusse angewendet, so wird nunmehr nicht nur der ganze Sauerstoffgehalt des Körpers fixirt, sondern es wird gleichzeitig auch das Hydratwasser des Kali's zersetzt, um diejenige Sauerstoffmenge zu liefern, welche zur vollständigen Oxydation seines ganzen Kohlenstoffgehaltes noch erforderlich ist. Hierbei wird aller Wasserstoff des Körpers, so wie des zersetzten Kalihydrates als Gas in Freiheit gesetzt. Die trockne Destillation unter Mitwirkung von Kalihydrat gehört daher zu den kräftigsten Oxydationsprocessen.

Werden stickstoffhaltige Körper mit Kalihydrat erhitzt, so wird besonders, wenn sie sehr stickstoffreich sind und bei Einhaltung mäfsiger Temperaturen, nur ein Theil des Stickstoffs in der Form von Ammoniak aus der Verbindung entfernt, ein anderer Theil bleibt als Cyansäure mit dem Kali in Verbindung. An dieser Umsetzung nehmen

Digitized by Google

ebenfalls die Elemente des Hydratwassers des Alkalis Antheil. So verwandelt sich Melam, Melamin und Ammelin durch gelindes Schmelzen mit Kalihydrat in Ammoniak und Cyansäure.

1 Aeq. Melam .	$C_{12}N_{22}H_{18}$	
+ 6 Aeq. Wasser .	$H_{12}O_6$	
	$C_{12}N_{22}H_{30}O_6$	
— 5 Aeq. Ammoniak	$N_{10}H_{30}$	
= 6 Aeq. Cyansäure	$C_{12}N_{12}$	O_6.
1 Aeq. Melamin .	$C_6N_{12}H_{12}$	
+ 3 Aeq. Wasser .	H_6O_3	
	$C_6N_{12}H_{18}O_3$	
— 3 Aeq. Ammoniak	N_6H_{18}	
= 3 Aeq. Cyansäure	C_6N_6	O_3.
1 Aeq. Ammelin .	$C_6N_{10}H_{10}O_2$	
+ 1 Aeq. Wasser .	H_2O	
	$C_6N_{10}H_{12}O_3$	
— 2 Aeq. Ammoniak	N_4H_{12}	
= 3 Aeq. Cyansäure	C_5N_6	O_3.

Wendet man dagegen Kali im Ueberschusse an, so wird bei hinreichender Steigerung der Temperatur der ganze Stickstoffgehalt der Körper in Ammoniak verwandelt. Auf dieses Verhalten gründet sich die Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will.

Manche Körper zerfallen hierbei unter Hinzuziehung der Elemente des Wassers geradezu in Kohlensäure und Ammoniak. Hierher gehören Harnstoff, ferner alle die oben genannten Körper, welche bei niedrigeren Temperaturen Cyansäure bildeten, Melam, Melamin u. s. w.

1 Aeq. Harnstoff . .	$C_2N_4H_8O_2$	
+ 2 Aeq. Wasser . .	H_4O_2	
	$C_2N_4H_{12}O_4$	
— 2 Aeq. Kohlensäure .	C_2	O_4
= 2 Aeq. Ammoniak .	N_4H_{12}.	
1 Aeq. Melam .	$C_{12}N_{22}H_{18}$	
+ 24 Aeq. Wasser .	$H_{48}O_{24}$	
	$C_{12}N_{22}H_{66}O_{24}$	
— 12 Aeq. Kohlensäure	C_{12}	O_{24}
= 11 Aeq. Ammoniak	$N_{22}H_{66}$.	
1 Aeq. Melamin .	$C_6N_{12}H_{12}$	
+ 12 Aeq. Wasser .	$H_{24}O_{12}$	
	$C_6N_{12}H_{36}O_{12}$	
— 6 Aeq. Kohlensäure	C_6	O_{12}
= 6 Aeq. Ammoniak	$N_{12}H_{36}$	

Bei anderen entwickeln sich je nach dem Kohlereichthum derselben und der Temperatur gleichzeitig ölbildendes Gas, Sumpfgas und mannichfaltige, flüssige Kohlenwasserstoffe (Benzol?). *H.*

Destillations-Apparate s. Destillation.

Destillationsproducte thier. Körper s. Destillation, trockne.

Detonation, Verpuffung, der plötzliche, unter einem mehr oder weniger heftigen Knall geschehende und gewöhnlich von starker Licht- und Wärmeentwickelung begleitete Act der Verbindung oder auch wohl der Entmischung von Körpern. *P.*

Deul s. Frischen.

Deutoxyd, (*Deutoxydum*), zweites Oxyd. Nach der in Frankreich gebräuchlichen und zum Theil auch in deutsche Werke übergegangenen Nomenclatur, werden die verschiedenen Oxydationsstufen durch die griechischen Partikel proto, deuto, trito bezeichnet, indem Protoxyd die niedrigste Sauerstoffverbindung ist u. s. w. So entspricht Eisen-Protoxyd dem Eisenoxydul (FeO) und Eisen-Deutoxyd dem Eisenoxyd (Fe_2O_3). Diese Benennungsweise hat den Umstand gegen sich, dass die Entdeckung einer neuen Oxydationsstufe eines Körpers die Namensänderung aller bereits bekannten Sauerstoffverbindungen desselben nach sich zieht. (s. Nomenclatur). *S.*

Deweylit ist ein unvollständig bekanntes, derbes Mineral von gelblichweifser Farbe, splittrigem Bruch, und 2,24 specif. Gew., welches zu Middlefield in Massachusets gefunden wurde, und nach Shepard ein wasserhaltiges Talkerdesilicat ist, nach Thomson jedoch auch Natron und Ceroxydul enthalten soll. *R.*

Dextrin (*Dextrine*), Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_{10} = C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$. Das Dextrin entsteht durch Einwirkung verdünnter Mineralsäure oder von Diastas auf Stärkemehl (s. Amidon). Seinen Namen hat es von der Eigenschaft erhalten, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts zu drehen. Zu seiner Darstellung im Grofsen bringt man in einen durch Dampf oder Wasser geheizten Kessel ungefähr 400 Theile Wasser, das man auf ungefähr 30° erwärmt; man rührt nun 5 Thle. gepulvertes Gerstenmalz ein, steigert die Temperatur auf 60°, setzt 100 Thle. Kartoffelstärke hinzu und mischt die Masse durch einander. Man sucht alsdann die Temperatur bei 65°—70° zu erhalten und steigert sie rasch bis 100°, wenn nach 20—30 Minuten die dickliche Flüssigkeit dünner und schleimig wird. Das Diastas des Gerstenmalzes verliert hierdurch seine Eigenschaft, bei weiterem Einwirken das Dextrin in Traubenzucker umzuwandeln. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, filtrirt man und dampft unter Abschäumen ein bis sie eine dicke Consistenz erlangt hat. Die beim Erkalten erhaltene dicke Masse kann man in Trockenstuben austrocknen. Zum technischen Gebrauch ist das so erhaltene Dextrin hinreichend rein; es enthält jedoch noch etwas Stärke und Zucker, von letzterm trennt man es durch Fällen des Dextrins aus einer concentrirten wässerigen Auflösung mit 84procentigen Alkohol, welcher den Zucker in Lösung behält. Bei Wiederauflösung im Wasser bleibt das Stärkemehl zurück, man filtrirt und fällt das Dextrin mit Weingeist. Man stellt das Dextrin auch leicht auf die Weise dar, dass man das Stärkemehl (100 Thle.) in Kleister verwandelt und diesen mit einem warmen wässerigen Auszug von Gersten-

Digitized by Google

malz (5 Thle.) so lange einer Temperatur von 60 — 65° aussetzt, bis die Flüssigkeit von einer Jodlösung nicht mehr gefärbt wird. Den dabei entstandenen Zucker entfernt man durch Zusatz von Hefe und Gährenlassen; das Dextrin bleibt in der schleimigen Flüssigkeit zurück. Eine solche Lösung von Dextrin ertheilt dem Bier seine schleimige Beschaffenheit. Die Mischung von Zucker und Dextrin wird durch Gerbsäure, Galläpfeltinctur, Bleiessig, Kalk und Barytwasser nicht gefällt, durch Jod nicht blau gefärbt; ein Verhalten, wodurch sie sich vom Amylon unterscheidet.

Zur Darstellung des Dextrins mit Mineralsäuren bedient man sich gewöhnlich der Schwefelsäure; 1 Thl. concentrirter und mit 4 — 5 Thln. Wasser verdünnter Säure auf 4 Thle. Kartoffelstärke, die man mit 4 — 5 Thln. Wasser angerührt hat. Man erhitzt die verdünnte Säure bis zum Kochen, setzt die Stärke nach und nach hinzu und unterhält die Temperatur eine kurze Zeit zwischen 85 — 90°, ohne die Temperatur höher zu steigern, indem bei 100° das Dextrin leicht in Zucker übergeführt wird. Die Masse bleibt beim Erkalten flüssig.

Das in warmer Luft getrocknete Dextrin stellt eine harte, gelbliche Masse von glänzendem muschlichen Bruch dar, welche ein spec. Gewicht von 1,25 und die physischen Eigenschaften des arabischen Gummi's besitzt, es unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine Neigung, bei der Einwirkung eines warmen Malzauszuges oder verdünnter Schwefelsäure in Zucker überzugehen. Das zuckerhaltige wird leicht weich und zähe. Es ist in 30procentigem Weingeist leicht löslich, schwieriger in 45procentigem, unlöslich in 80procentigem. Eine bei 24° gesättigte Auflösung von Dextrin in 56procentigem Alkohol setzt beim Erkalten eine syrupartige wässerige Lösung von Dextrin ab, die durch neutrales oder basisch essigsaures Bleioxyd nicht getrübt wird. Eine mit Ammoniak versetzte wässerige Dextrinlösung wird von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der weifse Niederschlag ist eine Verbindung von Dextrin mit Bleioxyd. Die bei 180° im luftleeren Raum getrocknete basische Bleiverbindung ist nach der Formel $C_{12}H_{18}O_9$, 2PbO zusammengesetzt. Eine alkoholische Dextrinlösung mit einer Auflösung von Baryt in Holzgeist versetzt, giebt einen Niederschlag von in Wasser löslichem Dextrin-Baryt. Die wässrige Lösung wird ferner von Zinnchlorür und Kalk gefällt, nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd. Bei seiner Verbindung mit Basen giebt es Wasser (H_2O) ab (Payen[1]). Mit Salpetersäure behandelt, giebt es keine Schleimsäure. In Berührung mit schleimigen Membranen, besonders einem mit destillirtem Wasser gewaschenen Kalbsmagen geht es in Milchsäure über (Fremy).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Dextrin mit Kalilauge und fügt schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so entsteht kein Niederschlag, sondern eine tief blaue Färbung; wird die Flüssigkeit bis 80° erhitzt, so entsteht unter Entfärbung derselben ein Niederschlag von rothem Kupferoxydul. Das arabische Gummi und die Schleime geben sogleich blaue Niederschläge, ohne dass man nöthig hätte zu erwärmen. Traubenzucker, mit Kali versetzt, scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit Kupferoxydul ab, wenn man so lange schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt hat, als der entstandene Niederschlag von Kupferoxydhydrat noch aufgelöst wird. Diese Eigenschaften geben das Mittel ab, um die genannten Substanzen in Auflösungen zu unterscheiden.

---

[1]) Annales de chimie et de phys. Bd. LXV. S. 225.

Digitized by Google

Unter dem Namen Leiocome kommt in dem Handel eine Art Dextrin vor, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelstärke bei höherer Temperatur entstanden ist. Nach folgendem Verfahren erhält man ein vorzügliches Product. Man befeuchtet 400 Thle. Kartoffelstärke mit einer Mischung von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 15 — 20 Thln. Wasser. Die Masse wird gut durcheinandergearbeitet, an der Luft getrocknet oder sogleich in einem geeigneten Gefäfse unter Umrühren vorsichtig bis 150° erhitzt, wobei man nur die Vorsicht gebrauchen muss, die Stärke an dem Boden des Gefäfses nicht anbrennen zu lassen, was bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermieden wird. Das so erhaltene Pulver hat kaum eine geringe Färbung und besitzt die Eigenschaften des Dextrins.

Das Dextrin dient als Zusatz zu Backwerken, zu Chocolade, zum Verdicken der Beizen und Farben in der Kattun- und Tapetendruckerei, zur Weberschlichte, zur Darstellung von Syrup, in der Malerei und zu vielen anderen Zwecken. *Sl.*

Dextrinsyrup heifst ein Gemenge von Dextrin und Stärkezuckersyrup (s. d Art.). Er wird erhalten, wenn man in einem Kessel 600 Thle. Wasser auf 25°—30° erwärmt, hierauf 5 Thle. frisch getrocknetes und gemahlenes Gerstenmalz und 100 Thle. Stärke einrührt, und die Temperatur während 3 — 4 Stunden bei ungefähr 75° erhält, oder man erhitzt bis zum Kochen und dampft alsdann die Flüssigkeit sogleich zur Syrupsconsistenz ein. Das Verhältniss des gebildeten Dextrins zum Stärkezucker ist nach der angewandten Temperatur verschieden; bei Anwendung höherer Temperatur enthält der Syrup mehr Dextrin. Nach der Untersuchung von Guérin-Varry enthielt ein Dextrinsyrup aus der Fabrik von Fouchard in Neuilly in 100 Thln: 0,21 Asche, 36,25 Wasser, 41,46 Zucker, 22,17 Gummi; er hatte bei 19° Temperatur ein spec. Gew. von 32° Beaumé, eine schwach braungrünliche Farbe und einen reinen Zuckergeschmack. Der Dextrinsyrup hat vorzüglich in Frankreich die beim Art. Dextrin erwähnten, mannichfaltigen Anwendungen gefunden. *Sl.*

Diabetes, Harnruhr. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe von Krankheiten, die sich durch eine Vermehrung der Harnabsonderung auszeichnen. Man hat jedoch schon seit langer Zeit nach gewissen Eigenthümlichkeiten des entleerten Harns, mit denen wesentliche Verschiedenheiten im Verlaufe des Uebels zusammenhängen, mehre Arten von Diabetes unterschieden. So fasste man vor allem als *diabetes mellitus* (Honigharnruhr) diejenigen Fälle zusammen, in welchen der Harn süfslich schmeckt, und trennte davon als *diabetes insipidus* alle Arten, in welchen ein süfser Geschmack des Harns nicht bemerkt wird. Zuerst also vom *diabetes mellitus*, der eine bestimmt charakterisirte Krankheit bildet, während man unter *diabetes insipidus* verschiedene Leiden zusammenzufassen pflegt.

Diabetes mellitus, melituria ist eine auf kein Geschlecht oder Alter beschränkte, wie es scheint, unheilbare Krankheit, deren allgemeinste Erscheinungen, neben einer vermehrten Quantität und einem süfsen Geschmacke des Harns, in allgemeinem Uebelbefinden, Schmerz in der Herzgrube, Trockenheit der Haut, des Mundes und Schlundes, heftigem Durst, Hunger, Müdigkeit und Abmagerung bestehen.

Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist diese Krankheit nur inter-

Digitized by Google

essant durch die dabei vorkommende Veränderung des Harns, die sich in einer Vermehrung seiner Menge und in einem süfsen Geschmacke äufsert, welcher letztere von einem abnormen Bestandtheil, von einem Zuckergehalt abhängt.

Der Harn wird in dieser Krankheit sehr häufig entleert und in so grofser Menge, dass seine Quantität die normale bei weitem übersteigt; sie erhebt sich in den meisten Fällen bis auf 10, ja 20 Pfd. in 24 Stunden, bisweilen steigt sie aber selbst auf 40 Pfd. und darüber.

Der Harn enthält Zucker, welcher früher für eine eigene Species gehalten, später aber als identisch mit dem Traubenzucker erkannt wurde. Solcher Harn ist gewöhnlich blassgelb, etwas trübe und molkenähnlich, seltner erscheint er dunkler gefärbt, sedimentös. Polarisirtes Licht wird von ihm nach rechts abgelenkt. Er hat einen schwachen Geruch, der sich gewöhnlich mit dem des Heues oder dem der Milch vergleichen lässt. Frisch zeigt er eine saure Reaction, welche, wie die des normalen Harns von Milchsäure herrührt. Sein Geschmack ist mehr oder weniger süfs, ähnlich dem eines Graswurzelabsudes. Stets hat derselbe trotz seiner blassen Farbe ein grofses spec. Gewicht, das zwischen 1,020 und 1,074 schwanken kann, im Mittel aber etwa 1,034 beträgt. Hat ein blasser Harn ein spec. Gewicht, welches 1,040 übersteigt, so kann man mit grofser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass er diabetisch sey und Zucker enthalte.

Wird diabetischer Harn bei einer Temperatur von + 20 bis 24° längere Zeit sich selbst überlassen, so bildet sich in ihm Ferment und er geht in Gährung über; die letztere erfolgt noch rascher und sicherer, wenn man ihm Hefe zusetzt.

Die chemische Untersuchung eines diabetischen Harns kann auf verschiedene Weise geschehen, je nach dem Zwecke, den man dabei im Auge hat: entweder man will blofs überhaupt bestimmen, ob er Zucker enthalte, oder man will diesen Zucker daraus darstellen und zugleich seine Menge bestimmen.

Die Frage, ob ein Harn Zucker enthalte, also diabetischer Natur sey, lässt sich nach verschiedenen Methoden beantworten, die aber nicht alle gleiche Sicherheit geben.

Bisweilen kann man den Zuckergehalt schon an dem brenzlichen Geruche erkennen, welchen eine Probe des Harns entwickelt, die man an einem Glasstabe über der Spirituslampe verbrennt.

Auch das von Runge angegebene Verfahren kann dienen, die Gegenwart von Zucker im Harne nachzuweisen. Man lasse ein paar Tropfen des zu prüfenden Harns auf einer Porzellanschale über kochendem Wasser vertrocknen, bringe zu dem Rückstande einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und erwärme das Gemenge. Ist Zucker zugegen, so wird die Mischung schwarz, während gewöhnlicher Harn auf ähnliche Weise behandelt nur eine röthliche Farbe annimmt.

Ein sehr schätzbares Mittel, Traubenzucker im Harn zu entdecken, ist ferner das von Trommer vorgeschlagene. Man versetze den zu prüfenden Harn mit etwas kaustischem Kali, setze einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu und koche die Mischung. Ist Traubenzucker zugegen, so verwandelt sich hierbei die blaue Farbe des ausgeschiedenen Kupferoxydhydrates in eine gelbrothe. Da aber im Harne durch den Zusatz von Kali Ammoniak frei werden und dieses die Reaction stören könnte, so verfährt man besser auf eine etwas andere Weise.

Digitized by Google

Man verdampfe den Harn und versetze den syrupartigen Rückstand mit wasserfreiem Alkohol. Zu dieser alkoholischen Lösung setze man trocknes kohlensaures Kali und schüttle die Mischung durcheinander. Das zerfliefsende Kali bildet eine Schicht unter dem Alkohol. In dieser Schicht bildet sich nun, bei Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, sogleich eine gelbliche Färbung, wenn Zucker zugegen ist (Simon). Auf diese Weise lässt sich auch der Zucker im Blute Diabetischer nachweisen (Trommer).

Andere, etwas umständlichere Proben sind folgende:

Man dampfe eine etwas gröfsere Quantität des zu prüfenden Harns zur Syrupsconsistenz ab, löse darin Kochsalz bis zur Sättigung auf, filtrire und lasse die Lösung längere Zeit in einem offenen flachen Gefäfse stehen. Enthält der Harn Zucker, so scheidet sich allmälig die Verbindung von Kochsalz mit Traubenzucker (s. Traubenzucker) in schönen meist ganz farblosen Krystallen aus (Wr.).

Ein anderes Erkennungsmittel des diabetischen Harns beruht auf der Gährungsfähigkeit desselben. Zu diesem Ende reicht es hin, einige Unzen des Harns mit einem Theelöffel voll guter, ausgewaschener Hefe in einen Kolben zu bringen und bei einer passenden Temperatur von 24 — 30° sich selbst zu überlassen. Man erkennt die eintretende Gährung daran, dass die Flüssigkeit sich trübt, sich mit Gasbläschen erfüllt, einen Schaum bildet, einen alkoholischen Geruch entwickelt, während ein in der Mündung des Gefäfses aufgehangener befeuchteter Streifen Lackmuspapier durch die freiwerdende Kohlensäure sich röthet. Am besten ist es, das Gefäfs mit einer Gasleitungsröhre zu versehen und diese in Wasser oder Kalkwasser zu führen, wodurch man den Gang der Gährung an den austretenden Gasblasen beobachten kann. Bei diesem Gährungsversuche hängt der Erfolg zum Theil von der Güte der angewandten Hefe ab; es ist daher rathsam, mit derselben Hefe und einer schwachen wässerigen Zuckerlösung einen gleichzeitigen Gegenversuch anzustellen.

Um den Zucker aus dem Harne darzustellen, lassen sich gleichfalls verschiedene Wege einschlagen.

1) Man setzt dem frischen Harn Bleiessig zu, so lange als dadurch ein Niederschlag erfolgt, und verdunstet die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Consistenz eines starken Syrups. Diesen zieht man mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. aus und fällt aus der Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff. Das durch Blutlaugenkohle entfärbte Filtrat wird nochmals zur Syrupsconsistenz abgedampft und in der Kälte hingestellt, wo sich dann der Zucker allmälig in kleinen körnigen Massen abscheidet. Diese sammelt man auf einem Colatorium, lässt die Flüssigkeit abtropfen und wäscht den erhaltenen Zucker mit absolutem Alkohol aus, um den Harnstoff auszuziehen. Durch Wiederauflösen in Wasser und Umkrystallisiren kann man ihn noch weiter reinigen.

2) Man dampft den frischen Harn sogleich bis zur Syrupsconsistenz ab, stellt den Rückstand in der Kälte hin, bis der Zucker sich ausscheidet. Die so erhaltene körnige Masse wird mit absolutem Alkohol behandelt, um den Harnstoff zu entfernen, dann mit heifsem Spiritus von 0,85 spec. Gew. ausgezogen. Aus der dadurch gewonnenen zuckerhaltigen Flüssigkeit wird der Zucker durch Verdunsten erhalten und durch Umkrystallisiren seiner wässerigen Lösung gereinigt (Lehmann).

Der durch diese Methoden gewonnene Zucker bildet meist warzige Massen, ohne deutliche krystallinische Structur.

Digitized by Google

Um den Zucker zu einer Analyse rein zu erhalten, benutzt man nach Lehmann seine schon oben erwähnte krystallisirte Verbindung mit Kochsalz. Man löst die Krystalle in Wasser und setzt vorsichtig eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd zu. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen und der Zucker durch Umkrystallisiren aus seiner wässerigen Lösung noch weiter gereinigt.

Ebenso verschieden sind die Methoden, die man anwenden kann, um den Zuckergehalt eines diabetischen Harns quantitativ zu bestimmen, die aber alle nur ein approximatives Resultat geben.

1) Man verdunste eine gewogene Menge Harn im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, ziehe diesen Rückstand mit Alkohol von 0,85 specif. Gew. aus und verdampfe die Flüssigkeit im Wasserbade wieder zur Consistenz eines dicken Syrups. Diesen wasche man mit absolutem Alkohol unter stetem Kneten so lange aus, als etwas davon aufgelöst wird und trockne die rückständige Masse erst im Wasserbade, dann unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure. Den Alkohol, womit diese Masse behandelt wurde, vermischt man mit seinem halben Volumen Aether und sammelt das dadurch Präcipitirte, jedoch rasch auf einem Filtrum (wartet man damit zu lange, so setzt sich der Niederschlag fest an das Glas an und man hat Mühe, ihn loszubringen). Das Gewicht des hierdurch erhaltenen und dann getrockneten Niederschlages, addirt zu dem Gewichte der unter der Luftpumpe getrockneten Masse, geben das Gewicht des Zuckers (Simon). Doch ist der auf diese Weise erhaltene Zucker nicht ganz rein. Eine Verunreinigung mit feuerbeständigen Salzen lässt sich durch Verbrennen des Zuckers leicht entdecken; man muss dann natürlich ihr Gewicht vom gefundenen abziehen. Indessen wird auch dann noch das gefundene Gewicht gewöhnlich durch eine geringe Verunreinigung mit Extract und Harnstoff etwas zu hoch erscheinen.

2) Man löse das Alkoholextract einer gewogenen Harnmenge in Wasser und zerlege es durch Bleiessig. Aus dem Filtrate wird das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft, der Rückstand an einem kühlen Orte unter einer Glocke über geglühtem Chlorcalcium getrocknet, auf einem Filtrum mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann wieder getrocknet und gewogen (Hünefeld).

3) Man versetzt den Harn in Gährung und bestimmt aus der Menge der dabei entwickelten Kohlensäure die Quantität des Zuckers. Zu diesem Zwecke bringe man eine abgewogene Menge des Harns in einem passenden Gefäfse mit etwas guter, gewaschener Hefe zusammen, verbinde dieses Gefäfs durch eine gebogene Röhre mit einem zweiten, welches eine zur Absorption der Kohlensäure passende Flüssigkeit, mit Ammoniak versetztes Chlorbarium oder Barytwasser enthält, und setze diesen Apparat so lange einer erhöhten Temperatur von 20 — 30° C. aus, bis die Gährung beendigt ist. Aus den erhaltenen Niederschlägen von kohlensaurem Baryt berechnet man dann die Menge der Kohlensäure. 100 Thle. Kohlensäure entsprechen aber 225 Thln. Harnzucker. Doch giebt dies letztere Verfahren nur selten genaue Resultate, da durch Uebersteigen der gährenden Flüssigkeit der Versuch vereitelt wird, oder wenn man das Gährungsgefäfs hinreichend grofs nimmt, um diesen Uebelstand zu vermeiden, die in demselben

Digitized by Google

zurückbleibende Kohlensäure bewirkt, dass die berechnete Menge zu gering ausfällt.

Der Zuckergehalt des Harns ist sehr veränderlich; man hat ihn bis zu 15% gefunden, in der Regel beträgt er aber viel weniger. Eben so verschieden ist natürlich auch die Quantität des Zuckers, welche ein Kranker in einer bestimmten Zeit durch den Harn entleert.

Wo dieser Zucker im Körper gebildet werde, lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen. Doch scheint es ziemlich sicher, dass er nicht in den Nieren gebildet werde, denn man hat ihn im Blute Diabetischer gefunden, im Erbrochenen, im Speichel, in den Stuhlentleerungen. Auch die Abschilferungen der Haut und der, freilich seltene, Schweifs sollen süfs schmecken. In dem Blute findet sich der Zucker in gröfster Menge kurz nach der Mahlzeit, wo er dann bis zu einer neuen Mahlzeit immer wieder abnimmt, und wenn der Kranke hungert, ganz verschwindet. Zur Bildung des Zuckers wird wahrscheinlich das Amylon der Speisen verwandt; doch hört auch beim Genuss einer rein animalischen Kost die Zuckerbildung nicht sogleich auf. Es vermindert sich dann der Durst, die Harnmenge und auch der Zuckergehalt des Harns; nach längerer Fortsetzung der animalischen Diät verschwindet letzterer bisweilen gänzlich.

Neben dem Zucker enthält der diabetische Harn in der Regel, seltene Fälle ausgenommen, auch die normalen Bestandtheile des gesunden Harns. Man hat zwar besonders die Anwesenheit von Harnstoff in solchem Harn ganz in Abrede gestellt, oder sie wenigstens für vermindert erklärt und hat aus dieser Verminderung des Harnstoffes den Zuckergehalt erklären wollen, indem man annahm, dass letzterer auf Kosten von jenem gebildet werde; dies beruht jedoch auf einem Irrthume. Die Verminderung des Harnstoffes ist nämlich nur eine relative, nicht aber eine absolute; der Harn ist zwar seinem Procentgehalte nach ärmer an Harnstoff als gewöhnlich, aber in 24 Stunden wird in der Regel eben so viel, ja oft noch mehr Harnstoff entleert, als im Normalzustande, wie M'Gregor nachgewiesen hat. Nur ist es schwieriger und umständlicher, aus einem zuckerhaltigen Harn den Harnstoff darzustellen, als aus einem normalen.

Wie mit dem Harnstoff, so verhält es sich mit den übrigen Bestandtheilen des normalen Harns, namentlich der Harnsäure und den Salzen. Sie sind zwar im diabetischen Harn dem Procentgehalte nach in geringerer Menge enthalten, als im normalen, aber die innerhalb 24 Stunden entleerte Menge derselben ist in der Regel nicht geringer als im Normalzustande.

Es wurde behauptet, dass im Diabetes mehr Harn entleert werde, als die genossenen Flüssigkeiten betrügen. Dies ist indessen nach mehreren Beobachtern unrichtig. Doch wird immer die gröfsere Menge aller in den Körper gelangten Flüssigkeit bei Diabetischen zur Harnsecretion verwendet, und alle übrigen flüssigen Absonderungen nehmen gleichzeitig ab; die Haut ist trocken und spröde, die Faeces gehen in trockenen, harten Massen ab und selbst die Schleimhaut des Mundes und Rachens verliert ihre normale Feuchtigkeit.

Aufser Zucker fand man im diabetischen Harn bisweilen noch andere abnorme Bestandtheile: Hippursäure, Fett, Albumin, Casein. Sie sind aber für den Diabetes nicht wesentlich und hängen, wo sie

vorkommen, von anderen Umständen ab, die dem Diabetes selbst fremd sind.

Bouchardat hat zuerst (nach ihm auch Andere) im diabetischen Harn einen Stoff gefunden, den er geschmacklosen Zucker nennt. Dieser ist nicht süfs, kommt aber mit Traubenzucker in seinen Löslichkeitsverhältnissen und auch darin überein, dass er gährungsfähig ist. Durch Säuren soll dieser Stoff in süfsen Zucker umgewandelt werden. In Folge dieser Entdeckung unterscheidet Bouchardat zwischen *diabetes verus* und *spurius*, indem er zu ersterem, ohne Rücksicht auf den süfsen Geschmack, alle Fälle rechnet, wo der Harn in Gährung versetzt werden kann.

Was die noch übrigen Fälle von *Diabetes insipidus* betrifft, so kommen sie nur darin mit einander überein, dass dabei mehr Harn als im Normalzustande entleert wird. Diese Erscheinung kann aber von sehr verschiedenen Krankheitsursachen abhängen, und lässt sich noch viel weniger unter einen gemeinsamen chemischen Gesichtspunkt bringen. *Vl.*

Dyachylonpflaster s. Emplastrum.

Diadochit hat Breithaupt ein gelbes, durchscheinendes, wachsglänzendes Mineral von muschligem Bruch genannt, welches in nierenförmigen und tropfsteinartigen Gestalten in dem Alaunschiefer von Aresbach bei Saalfeld vorkommt, und wahrscheinlich eine neuere Bildung ist. Sein specif. Gew. ist 2,0. Beim Erhitzen giebt es Wasser, färbt die Löthrohrflamme grünlich, schmilzt aber nur an den Ecken zu einer schwarzen Masse. Der Diadochit ist ein Eisensinter, ganz analog dem von Stromeyer untersuchten, jedoch anstatt der Arseniksäure Phosphorsäure enthaltend. Seine Zusammensetzung lässt sich nach Plattner durch $2\,(Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3) + 3\,(2\,Fe_2O_3 \cdot P_2O_5) + 54$ aq. bezeichnen. *R.*

Diallag s. Augit. Thl. I. S. 602.

Dialursäure. Von Wr. und J. L. Formel: $C_8N_4H_6O_7 + aq.$ (Wr. u. J. L., Will). Diese Säure erhält man leicht, wenn dialursaures Ammoniak oder Kali in mäfsig starker warmer Salzsäure bis zur Sättigung gelöst, dem Erkalten überlassen werden, wo Dialursäurehydrat herauskrystallisirt.

Diese Säure stellt feine ein bis zwei Linien lange Nadeln dar, von säuerlichem Geschmack, ziemlich leicht in Wasser löslich. An der Luft werden die Krystalle roth und verwandeln sich nach und nach in dimorphes Alloxantin.

Dialursaures Ammoniak: $C_8N_4H_6O_7 + N_2H_8O$ (Wr. u. J. L.).

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eine siedende Auflösung von Alloxantin, so fällt Schwefel nieder, die Flüssigkeit wird stark sauer und liefert, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, nach dem Erkalten eine reichliche Menge eines weifsen, in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirten Ammoniaksalzes, welches bei gewöhnlicher Temperatur rosenroth, beim Trocknen blutroth wird. Die nämliche Verbindung entsteht auch, wenn eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit der Vorsicht mit Schwefelammonium versetzt wird, dass noch eine schwach saure Reaction bleibt. Den niedergefallenen, schwefelhaltigen Brei zieht man, nach dem Auswaschen, mit siedendem Wasser aus und setzt kohlensaures Ammoniak zu. — Oder man reducirt Alloxan

Digitized by Google

mit Zink und Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit so viel kohlensaurem Ammoniak, bis das niedergefallene Zinkoxyd wieder verschwunden ist.

Das dialursaure Ammoniak löst sich leicht in heifsem Wasser und fällt beim Erkalten wieder nieder, namentlich, wenn man der Auflösung kohlensaures Ammoniak zusetzt. Es fällt Barytsalze weifs, Bleisalze gelb, flockig, der Niederschlag wird an der Luft violett. Silbersalze werden sogleich davon reducirt.

Dialursaures Kali: $C_8N_4H_6O_7 + KO$ (Wr. u. J. L., Gregory). Dieses Salz, was sich gleich der Natronverbindung durch seine grofse Schwerlöslichkeit in kaltem und warmem Wasser auszeichnet, erhält man sogleich in Gestalt eines citrongelben krystallinischen Niederschlags, wenn man einer Alloxanlösung eine Auflösung von Cyankalium zusetzt. Durch Auflösung in etwas verdünnter Kalilauge und Neutralisation mit Essigsäure verliert sich die gelbe Farbe und man erhält dieses Salz in Gestalt eines weifsen körnigen Niederschlags. Wäscht man die aus dem Ammoniaksalz krystallisirte Dialursäure mit etwas Branntwein aus, löst sie sodann in verdünnter Salzsäure und übersättigt mit kohlensaurem Kali, so erhält man dieses Salz gleichfalls sehr rein und weifs.

Dialursaurer Baryt: $C_8N_4H_6O_7$, BaO + aq. (Fresenius), stellt einen weifsen Niederschlag dar von einer dem Kalisalze analogen Zusammensetzung.

Das Bleisalz ist weifs, schwerlöslich, seine Zusammensetzung scheint nach Gregory durch die Formel $2\ C_8N_4H_6O_7 + 3\ PbO$ ausgedrückt werden zu müssen. Doch ist es schwer, diese beiden Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da Baryt und Bleioxyd unter gewissen Umständen eine Umsetzung der Bestandtheile der Säure bewirken. Fresenius analysirte ein Bleisalz mit 60,62 Proc. Bleioxyd.

Dasselbe findet statt, wenn das Kalisalz in etwas Kalilauge gelöst, einige Minuten zum Sieden erhitzt wird. Vor dem Sieden erhält man durch Neutralisation mit Essigsäure einen Niederschlag von dialursaurem Kali, nach dem Sieden nicht mehr. Die Dialursäure entsteht aus Alloxan durch Austreten oder Entziehung von Sauerstoff.

Das Alloxan ist . $C_8N_4H_8O_{10}$
Dialursäure . . . $C_8N_4H_8O_8$

Diese Reduction wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Cyankalium und die beim Ammoniak genannten Reductionsmittel.

Aus der Zusammensetzung der Dialursäure scheint hervorzugehen, dass die Verwandlung des Alloxans in Alloxantin nicht in einer Aufnahme von Wasserstoff, sondern auf einer wahren Reduction beruht, denn das Alloxantin lässt sich durch Schwefelwasserstoff in Dialursäure verwandeln, ohne dass man bei letzterer eine Zunahme von Wasserstoff wahrnimmt.

Da der Körper, der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Alloxantin entsteht, die Eigenschaft hat, sich mit Alloxan wieder in Alloxantin zu verwandeln, indem er das eine Wasserstoff-Aequivalent, welches er mehr enthalte als das Alloxantin, wieder an das Alloxan abtrete, so schliefst hieraus Berzelius, dass das dialursaure Ammoniak nicht als ein Salz von einer Säure, sondern als eine Verbindung von Alloxantin mit einem Alloxantin-Amid betrachtet werden müsse $= (C_8N_4H_{10}O_8) + N_2H_4$, dadurch entstanden, dass von dem aus dem Allo-

Digitized by Google

xantin gebildeten, leicht veränderlichen Körper 2 Atome Sauerstoff mit 2 Aeq. Wasserstoff als Wasser ausgetreten seyen, wovon das eine Aequivalent vom Ammoniak genommen werde[1]). *Wl.*

Diamant, *Demant*, von *ἀδάμας*, der Unbezwingliche, der kostbarste und schönste Edelstein, ist schon im hohen Alterthume bekannt gewesen, wiewohl die Alten die Kunst, ihn zu schleifen, nicht verstanden und daher nur solche Diamanten schätzten, die von Natur aus klar und durchsichtig und mit ebenen und glänzenden Krystallflächen versehen waren. Alle Diamanten, die sich aus dem Alterthume und aus dem Mittelalter, in Gold gefasst, in Ringen, an Waffen, erhalten haben, sind Krystalle mit ihren natürlichen Flächen ohne alle Bearbeitung. Erst im Jahre 1476 erfand Ludwig von Berquen aus Brügge die Kunst des Diamantschleifens, und erst seit dem 16ten Jahrhundert wendet man den Diamant zum Glasschneiden an[2]).

Der Diamant wird nur an wenigen Stellen der Erde gefunden. Die meisten findet man in Indien und Brasilien; aufserdem kommen sie nur noch auf Borneo und Malacca und an der Westseite des Urals vor. Ihr angebliches Vorkommen im nördlichen Afrika ist noch sehr zweifelhaft. Die diamantführenden Districte in Indien sind alle auf und an dem östlichen Plateau-Rande Dekans gegen den Meerbusen von Bengal hin, vertheilt auf eine Erstreckung von ungefähr 200 geographischen Meilen. Zu den berühmtesten dieser sogenannten Diamantminen gehören die, besonders in früheren Zeiten, so reichen von Golkonda, die jedoch noch viele Tagereisen östlich und westlich von der Bergfeste Golkonda entfernt liegen oder ehemals lagen, denn die meisten sind jetzt verlassen. Die Stellen, wo noch gegenwärtig in diesem District die Nachgrabungen geschehen, in der Nähe von Ellore, etwa unter 16° 30′ N. Br., sind als die Mallavilly-Gruben bekannt[3]). Die reichen brasilischen Diamantlager in der Provinz Minas Geraës im Districte von Serro do Frio wurden erst zu Anfange des vorigen Jahrhunderts bekannt; 1728 kamen die ersten brasilischen Diamanten nach Lissabon. Am Ural sind die Diamanten erst im Jahre 1829 entdeckt worden und ihre Anzahl ist bis jetzt nur sehr gering gewesen[4]).

Ueberall, wo der Diamant gefunden wird, kommt er unter denselben geognostischen Verhältnissen vor; überall findet er sich in ganz jungen aus Wasser abgesetzten Gebilden, in sogenannten Diluvial-Ablagerungen, im aufgeschwemmten Lande, im losen Sande und Gerölle der Ebenen und Flüsse, oder in ganz jungen, aus Quarzkörnern und einem eisenoxydhaltigen Bindemittel bestehenden Conglomeraten. Ueberall kommt er nur in einzelnen losen Krystallen vor, höchst selten hat

---

[1]) Berzelius' Lehrbuch. IX. p. 838.

[2]) Das Antiquarische über den Diamant siehe in der allgemeinen Encyklopädie der Wissenschaften und Künste von Ersch und Gruber, I. Section, Bd. 24. S. 456.

[3]) Die genauesten und ausführlichsten Angaben über das Vorkommen der Diamanten in Indien findet man in Ritter's Erdkunde von Asien. Bd. IV. 2te Abtheil. S. 343.

[4]) Ueber Vorkommen und Gewinnung der Diamanten in Brasilien s. Spix und Martius Reise in Brasil. Bd. 2. S. 433 und v. Eschwege, Reise in Bras. Bd. 2. S. 105. Ueber ihr Vorkommen auf Borneo s. Horner, in Leonhard's Jahrbuch der Mineral. 1838. S. 8. Ueber ihr Vorkommen am Ural s. G. Rose's mineralogisch-geogn. Reise nach dem Ural. Bd. I. S. 352.

Digitized by Google

man ihn mit Conglomerat verkittet gefunden. Nirgends hat man ihn im älteren Gebirge in der Tiefe oder auf Gängen beobachtet, und noch niemals hat man einen Diamant in seinem ursprünglichen Muttergestein gefunden, angenommen, dass er ein solches wirklich gehabt habe.

Aus dieser Art des Vorkommens geht auch seine Gewinnungsweise hervor, die höchst einfach ist und im Allgemeinen nur in einer Auswaschung und Aussuchung der diamantführenden Erde besteht; nirgends wird in den sogenannten Diamant-Gruben oder -Minen eigentlicher Bergbau getrieben.

Der Diamant kommt nur krystallisirt vor, wiewohl häufig mit so stark gekrümmten Flächen, dass die Krystalle das Ansehen unregelmäfsig abgerundeter Körner haben. Seine Grundform ist das reguläre Octaëder, parallel dessen Flächen er sehr vollkommen spaltbar ist. Reine Octaëder sind jedoch seltener, als gewisse davon abgeleitete Formen, besonders das Rhombendodecaëder; am seltensten findet er sich in Würfeln und Tetraëdern. Verwachsungen von mehreren Krystallen sind häufig beobachtet worden; aber noch niemals hat man ihn mit einem andern Mineral verwachsen gefunden. Die meisten Krystalle haben nicht ebene, sondern gekrümmte Flächen und Kanten; ihre äufserste Oberfläche ist mehrentheils nicht vollkommen glatt, glänzend und durchsichtig, sondern häufig rauh, und eigentlicher Glanz und Klarheit kommen meist erst nach dem Schleifen zum Vorschein. Die Krystalle sind meistens nur klein und sehr klein; die von mehreren Lothen an Gewicht gehören zu den gröfsten Seltenheiten und stammen *alle* aus Indien. Der gröfste brasilianische Diamantkrystall wiegt nur 95 Karat oder etwas über $1^3/_{10}$ Loth. Die meisten Diamanten sind farblos, indessen giebt es auch gelbe, braune, grüne, blaue, rosenrothe, fleckige, schwarz punktirte und fast schwarze, welche letztere dann nur an den Kanten durchscheinend sind. Das Pulver selbst ganz farbloser Diamanten ist grau, im feinsten Zustande fast schwarz. Die Angaben über das specifische Gewicht des Diamants variiren zwischen 3,5 und 3,6. Seine Härte übertrifft die aller übrigen Körper, er wird weder von Stahl noch von einem der anderen härtesten Mineralien geritzt. Er hat einen ganz eigenthümlichen, in den metallischen übergehenden Glanz und dabei die Eigenschaft, unter allen festen Körpern das Licht am stärksten zu brechen, wovon das ausgezeichnete Farbenspiel abhängt, welches besonders die geschliffenen Diamanten zeigen. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität und wird durch Reiben selbst elektrisch.

Der Diamant ist reiner Kohlenstoff. Er ist daher brennbar und lässt sich sowohl in Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft entzünden und, wenn er rein war, ohne Rückstand verbrennen. Er wird dabei in reines Kohlensäuregas verwandelt, ohne Bildung irgend eines anderen Products. Erhitzt man einen Diamant, den man auf einem schlechten Wärmeleiter, z. B. auf gebranntem Thon, mit etwas feuchtem Thon befestigt hat, bis zum Weifsglühen, am einfachsten in der durch Sauerstoffgas ausgeblasenen Weingeistflamme, und führt ihn rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so fährt er mit glänzendem Lichte von selbst zu verbrennen fort. In atmosphärischer Luft dagegen ist dies nicht der Fall; er verbrennt aber auch in dieser ziemlich schnell, wenn man ihn fortwährend bis zum starken Glühen erhitzt erhält. Diamantpulver lässt sich schon auf dem Platinblech vor dem Löthrohre in wenigen Minuten vollständig wegbrennen (Petzholdt).

Digitized by Google

Um in reinem Sauerstoffgas zu verbrennen, braucht er nur bis zu starker Rothglühhitze erhitzt zu werden; er verbrennt bei einer niedrigeren Temperatur als der Graphit. Unterbricht man die Verbrennung, so findet man seine Oberfläche matt, wie angefressen und milchweifs, jedoch hat man auch zuweilen eine Schwärzung derselben beobachtet. Vor dem Luftzutritt vollkommen geschützt, z. B. zwischen Kohlenpulver in verschlossenen Gefäfsen, verträgt er die höchsten Temperaturgrade ohne Veränderung. In Chlorgas geglüht, bleibt er unverändert.

Die Brennbarkeit des Diamants wurde zuerst von Newton vermuthet auf den Grund seines starken Brechungsvermögens. 1694 wurde diese Vermuthung durch Versuche der Akademie zu Florenz, welche Diamanten im Focus eines grofsen Brennspiegels verbrannte, bestätigt. Lavoisier zeigte, dass bei seiner Verbrennung Kohlensäure entsteht, und H. Davy bewies entschiedener, als es vor ihm durch die Versuche Anderer geschehen war, dass hierbei kein anderes Product, namentlich kein Wasser, gebildet wird, dass also der Diamant als reiner Kohlenstoff betrachtet werden muss[1]). Dass er keinen Wasserstoff enthalten kann, ist auch durch die zuletzt von Dumas und Stass, so wie von Marchand und Erdmann mit gröfseren Gewichtsmengen von Diamant und mit der gröfsten Genauigkeit angestellten Verbrennungsversuche bestätigt worden[2]).

Ueber die Ursache der auffallenden Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften zwischen Diamant und Graphit oder anderer schwarzer Kohle können wir nur Vermuthungen haben. Die Erklärung, diese Verschiedenheiten seyen darin begründet, dass der Diamant krystallisirter, die übrigen schwarzen Kohlearten aber unkrystallisirter oder amorpher Kohlenstoff seyen, ist noch weniger ausreichend geworden, als sie es vorher schon war, seitdem man weifs, dass der Graphit, der der Materie nach von dem Diamant nicht verschieden ist, ebenfalls krystallisirt vorkommt. Wenn auch ausgebildete Krystalle zu den gröfsten Seltenheiten gehören und nur von wenigen Mineralogen gesehen worden sind, so ist doch Graphit, der sehr deutliches, blättriges Gefüge und in einer Richtung sehr vollkommene Spaltbarkeit zeigt (wie namentlich der von Ceylon, der jetzt häufig im Handel vorkommt, und der Hohofengraphit, der sich oft aus schmelzendem Roheisen ausscheidet) so häufig, dass über den krystallinischen Zustand wenigstens mancher Graphitarten kein Zweifel obwalten kann[3]). Bei den ausgebildeten Graphitkrystallen hat man aber den wichtigen Umstand gefunden, dass ihre Form zum rhomboëdrischen Systeme gehört, also mit der des Diamants unvereinbar ist. Wenn diese Thatsache richtig beobachtet ist und ferner bestätigt wird, so geht wenigstens so viel daraus hervor, dass die Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften zwischen Diamant und Graphit mit einer Verschiedenheit in der symmetrischen Anordnung der Materie, das heifst mit einer Dimorphie der Materie des Kohlenstoffs, im Zusammenhange stehen muss. Berzelius, ohne die eigentliche Ursache solcher Verschiedenheiten erklären zu wollen, nimmt im Allgemeinen an, dass unter verschiedenen Umständen manche,

---

[1]) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 12. S. 200.

[2]) Annal. der Ch. u. Pharm. 38. S. 160. — Journ. für pract. Chem. 1841. Bd. 2. S. 159.

[3]) Vrgl. Studien des Göttinger Vereins Bergmännischer Freunde. Bd. 4. S. 349.

Digitized by

oder vielleicht alle Grundstoffe ungleiche Zustände annehmen und sich dadurch, bei gleicher chemischer Natur, mit ungleichen physikalischen Eigenschaften darbieten können. Er nennt dieses Verhältniss Allotropie und nimmt bei dem Kohlenstoff drei allotropische Zustände an, Diamant, Graphit und gewöhnliche schwarze Kohle, welche letztere durch sehr hohe Temperatur in den Graphitzustand übergehen könne[1]).

In nicht minderer Ungewissheit sind wir über den Ursprung, über die Entstehungsweise der Diamanten; eine Frage, deren Erörterung übrigens schon darum von grofsem Interesse ist, weil sie mit der Frage, ob der Diamant künstlich hervorgebracht werden könne, im Zusammenhang steht. Während bei einem grofsen Theile der übrigen Mineralien aus der Art ihres Vorkommens, aus der Natur des sogenannten Muttergesteins, worin sie sich gebildet haben und worin sie eingeschlossen sind, mit grofser Wahrscheinlichkeit, oft mit voller Gewissheit, wenigstens in so weit auf die Art ihrer Bildung geschlossen werden kann, dass man anzugeben vermag, ob sie bei gewöhnlichen oder bei hohen Temperaturen, ob aus dem liquiden wässrigen oder dem feurigen geschmolzenen Zustande entstanden sind, so verlässt uns dieses Mittel bei dem Diamant gänzlich, weil wir ihn nicht mehr da finden, wo er sich gebildet hat, sondern ganz deutlich als Fremdling zerstreut in einer durch Wasser angeschwemmten Trümmermasse, deren Ursprung sich nicht ermitteln lässt und deren Gemengtheile auch wahrscheinlich in gar keinem Zusammenhange mit der Entstehung der Diamanten stehen.

Indessen giebt es doch einige Umstände, die es fast gewiss machen, dass der Diamant nicht in einer hohen Temperatur, am allerwenigsten, wie man sonst wohl glaubte, durch Schmelzung entstanden seyn kann. Sie sind: 1) die absolute Unveränderlichkeit von Kohle in den höchsten Hitzgraden, die man hervorbringen kann; 2) die leichte Verbrennlichkeit des Diamants, die mit einer Bildung im Feuer, wenigstens bei Luftzutritt, nicht vereinbar wäre; 3) die Thatsache, dass der Kohlenstoff, wenn er in hoher Temperatur aus Verbindungen ausgeschieden wird, in allen bekannten Fällen die Form von schwarzer Kohle oder von Graphit annimmt; 4) die Natur der fremden Körper, die man in Diamanten eingeschlossen findet. Sie sind die Ursache der Farben, Flecken und Punkte der Diamanten und sind theils homogen in der Masse derselben verbreitet, theils als abgesonderte, begrenzte Theilchen oder Punkte darin enthalten. Auf die Untersuchung ihres Verhaltens ist man erst in neuester Zeit aufmerksam geworden, und es ist kaum etwas darüber bekannt. Bei der mikroskopischen Betrachtung der grünen Diamanten fand man, dass die Hauptmasse eigentlich farblos ist und dass sich das Färbende darin in einzelnen rundlichen Partien von tief smaragdgrüner Farbe angesammelt findet. Wird ein solcher grüner Krystall schwach geglüht, so wird er braun, und unter dem Mikroskope sieht man, dass alle vorher grün gewesenen Partien braun, zum Theil auch schwarz geworden sind[2]). Diese Thatsache ist nicht vereinbar mit der Vorstellung, dass die Diamanten in hoher Temperatur entstanden seyen. Es erinnert dieses Verhalten an das des farbigen Flussspaths, der im Glühen ebenfalls seine Farbe verliert und

---

[1]) B. Lehrbuch der Chemie, 5te Ausg. 1842. I. S. 268 u. 15.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. 41. S. 346.

Digitized by Google

dabei öfters bituminös riecht, der aber schon darum nicht im Feuer entstanden seyn kann, weil die Krystalle nicht selten Wassertropfen mit Luftblasen eingeschlossen enthalten. — In den geschliffenen Diamanten bestehen die Unreinigkeiten, d. h. die fremden Einschlüsse sehr häufig aus kohlschwarzen, völlig undurchsichtigen Theilchen, die bisweilen ganz das Ansehen einer verkohlten organischen Materie haben, und welche da, wo sie beim Schleifen entblöfst werden, die Bildung kleiner Gruben veranlassen und beim Verbrennen solcher Diamanten vollständig verschwinden, also ohne Zweifel aus schwarzer Kohle bestehen. Vielleicht sind wenigstens manche dieser schwarzen Körper erst durch Ausglühen der Steine entstanden, eine Operation, welche die Diamantenschleifer und Juweliere häufig vornehmen sollen, um farbige, unklare Steine zu verbessern.

Die wichtigsten Angaben über die Natur der fremden Einschlüsse in Diamanten sind die von Petzholdt[1]). Er untersuchte die sogenannte Asche, die nach der Verbrennung von 5,6344 Grammen (= 27½ Karat) Diamanten in Sauerstoffgas zurückgeblieben war und die etwas über 7 Milligrammen wog. Sie war bräunlich und enthielt einzelne glänzende Theile; ihr Verhalten vor dem Löthrohre zeigte, dass sie aus Quarzsplittern bestand, gefärbt durch Spuren von Eisenoxyd. Unter dem Mikroskope erkannte er darin weifs, gelb und schwarz gefärbte, meist glänzende Blättchen, Splitter und unregelmäfsig gestaltete Massen, ganz so, wie man sie bei der mikroskopischen Betrachtung in unreinen Diamanten eingeschlossen findet. Der merkwürdigste Umstand war jedoch der, dass an mehreren solcher Körper eine Art pflanzlicher Zellenbildung, ein feines schwarzes oder dunkelbraunes Netzwerk mit sechsseitigen Maschen, bisweilen mehrfach über einander liegend, zu sehen war, genau so, wie es das Pflanzenparenchym zeigt.

Diese Beobachtung, die leider nicht leicht weiter zu verfolgen ist, scheint der jetzt ziemlich allgemein gewordenen Ansicht, dass sich der Diamant aus organischen Verbindungen gebildet habe, sehr günstig zu seyn, eine Ansicht, die wohl zuerst von dem Mineralogen Jameson[2]) angeregt worden ist, der es wahrscheinlich zu machen suchte, dass der Diamant eine vegetabilische Secretion von irgend einem jetzt nicht mehr existirenden, antediluvianischen Baume sey, in ähnlicher Weise abgesondert, wie die opalartigen Kieselerdemassen (Tabaschir) in gewissen indischen Gräsern und Bambusarten. Richtiger wäre es jedenfalls, hierbei zur Vergleichung die Bildung und Absonderung z. B. des Terpentinöls in den Pinusarten zu nehmen, eines organischen Körpers, der schon frei von Sauerstoff ist und auf 88½ Proc. Kohlenstoff nur 11½ Proc. Wasserstoff enthält. Diese Vorstellung von der Diamantbildung würde noch an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn man annehmen dürfte, dass überhaupt alle organischen Körper den Kohlenstoff in der Diamant-Modification, die unorganischen oder in hoher Temperatur entstandenen Kohlenstoffverbindungen dagegen denselben in der Graphit-Modification enthalten, in welche letztere er auch stets übergehe, sobald er aus einer Verbindung in hoher Temperatur ausgeschie-

---

[1]) Beiträge zur Naturgeschichte des Diamants. Dresden. 1842, ein kleines Werk, welches überhaupt eine sehr vollständige Geschichte des Diamants enthält.

[2]) Mem. of the Werner. Soc. Edinb. 1822. Vol. 7. p. 556.

Digitized by Google

den wird. — Eine bestimmtere Erklärung des Vorganges bei der vermutheten Diamantbildung aus organischen Materien hat J. L.[1]) versucht, indem er sich ihn als einen Verwesungsprocess denkt, bei welchem aus einem gewissen, an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen, vielleicht liquiden Körper, durch den langsam oxydirenden Einfluss der Luft, der Wasserstoff allmälig in Form von Wasser hinweggenommen und dadurch stufenweise eine an Kohlenstoff reichere Verbindung gebildet worden sey, aus der sich zuletzt als Endresultat der Verwesung Kohlenstoff in Substanz und zwar krystallisirt abgeschieden habe. — Noch einen andern Grund für den vegetabilischen Ursprung des Diamants und für einen anfänglichen Zustand von Weichheit desselben führt Brewster an[2]). Dies sey die polarisirende Structur, die manche Diamanten zeigen und die ihm als regulär krystallisirten Körper an sich nicht zukommen könne, sondern die von den in solchen Diamanten enthaltenen kleinen Luftbläschen abzuleiten sey, welche auf die umgebende Masse in ihrem anfänglichen Zustande von Weichheit einen Druck ausgeübt und sie hier dichter gemacht habe.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich von selbst, dass man die Frage, ob es möglich sey, den Diamant künstlich hervorzubringen, gegenwärtig weder mit Nein noch mit Ja beantworten kann. Nur so viel scheint gewiss, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, den Kohlenstoff in diese Form zu versetzen, ungeachtet man annehmen kann, dass in dieser Hinsicht schon sehr viele Versuche gemacht worden sind. Die angebliche Schmelzung von Kohle, die man durch einen äufserst starken galvanischen Strom bewirkt zu haben glaubte, war ein Irrthum, und bestand in einer Schmelzung der aus der Kohle abgeschiedenen Asche. Noch andere angeblich gelungene Versuche von Diamantbildung beruhten auf noch gröfseren Täuschungen.

Die Diamanten werden in zweierlei Formen geschliffen, als Brillanten und als Rosetten. Die Brillantform, die kostbarste, die den gröfsten Lichteffect hervorbringt, besteht gleichsam aus zwei, mit ihren Grundflächen vereinigten Kegeln, die ringsum mit Facetten versehen und an den Endspitzen gerade abgestumpft sind, so aber, dass die obere gerade Endfläche viel breiter ist als die untere. Die Rosetten sind gleichsam flache Halbkugeln mit einer ebenen platten Grundfläche und einer aus dreiseitigen Facetten bestehenden Wölbung.

Dieses Formen des Diamants, das vorzüglich in Amsterdam geschieht, ist wegen seiner grofsen Härte eine sehr mühsame und kostbare Arbeit. Sie besteht aus 3 Operationen: dem Theilen oder Spalten der Krystalle, dem Schneiden und dem Schleifen. Das Spalten, welches eine genaue Kenntniss der natürlichen Blätterdurchgänge voraussetzt, geschieht auf die Weise, dass an einer bestimmten Stelle des Steines vermittelst eines andern scharfen Diamants eine Kante eingerieben, in diese ein stumpfes Messer von hartem Stahl eingesetzt und auf dieses vermittelst eines hölzernen Hammers ein leichter Schlag gegeben wird. Es geschieht dies nicht bei allen, sondern nur bei Steinen mit gröfseren fremden Einschlüssen, die man dadurch entfernen will, oder bei sehr ungünstig geformten Krystallen zur Verbesserung der Form.

---

[1]) Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. 1840. S. 285.

[2]) Poggend. Annal. 7. S. 484 u. 36. S. 563.

Durch das Schneiden wird die eigentliche Form gegeben; der Krystall wird dazu in Blei gefasst, so dass nur die Stelle, wo eine zu bildende Fläche entstehen soll, entblöst bleibt. Diese wird nun mit einem gefassten scharfen Diamant so lange gerieben und bearbeitet, bis die Fläche gebildet ist. Dann wird der Stein umgefasst und eine zweite Fläche gebildet u. s. w. Der Diamant hat nun endlich die verlangte Form erhalten, aber er ist völlig glanzlos. Der Glanz wird ihm durch das Schleifen gegeben. Dies geschieht dadurch, dass der eingefasste Stein gegen eine mit grofser Geschwindigkeit horizontal rotirende Stahlscheibe gehalten wird, die mit einer Salbe aus Oel und dem bei dem Schneiden abfallenden Diamantpulver bestrichen ist. Für jede einzelne Fläche muss der Stein umgefasst werden. Der berühmte Regent, der schönste und gröfste Diamant im französischen Kronschatz, erforderte 2 Jahre Arbeit. Vor der Bearbeitung wog der rohe Krystall 410 Karat, jetzt wiegt er nur noch 136 Karat. Man nimmt überhaupt an, dass die Diamanten bei dem Schneiden wenigstens die Hälfte ihres Gewichts verlieren. Uebrigens sollen Diamanten vorkommen, welche jeder Bearbeitung widerstehen, die also noch härter sind als die gewöhnlichen.

Der Diamant wird nach dem Gewichte verkauft, welches in Karaten und Gränen ausgedrückt wird. 1 Karat hat 4 Grän und ist = 205 Milligrammen. 72 Karat gehen auf 1 Loth. Der Preis der Diamanten steigt mit dem Gewicht in quadratischem Verhältniss; wenn z. B. ein Brillant von 1 Karat 40 Thaler kostet, was im Allgemeinen der gewöhnliche Preis ist, so kostet einer von 2 Karat und gleicher Qualität nicht 80 Thaler, sondern $2 \times 2 \times 40$, also 160 Thaler; einer von 4 Karat 640 Thaler. Indessen variirt dabei der Preis doch sehr, bei gleichem Gewicht, nach der Reinheit der Steine, ihrer Farbe, ihrer mehr oder weniger vortheilhaften Form. So wird der erwähnte Regent auf mehr als 1 Million Thaler geschätzt, obgleich er nur 136 Karat wiegt. — Der Karat roher Diamanten, wenn sie zum Schneiden tauglich sind, kostet durchschnittlich 12 Thaler. Brasilien soll jährlich 25 bis 30,000 Karat (ungefähr 10 bis 15 Pfd.) Diamanten liefern, wovon aber nur 8 — 900 Karat zum Schleifen, die übrigen nur zum Glasschneiden u. s. w. tauglich sind.

Von der grofsen Härte des Diamants macht man mehrere Anwendungen. So wie der Diamant nur vermittelst eines Diamants geformt und vermittelst seines Pulvers (Diamantbord) polirt werden kann, so dient er auch zum Graviren, Bohren und Schleifen anderer sehr harter Edelsteine. Er dient ferner zu Axenlagern in Chronometern; aber ganz besonders wichtig ist seine allgemein bekannte Anwendung zum Glasschneiden, wozu stets rohe Krystalle mit gewölbten Flächen genommen werden. Sie ritzen nicht blofs in Glas, sondern sie spalten es, indem das Glas unter dem Riss einspringt, was durch die krummlinige Beschaffenheit der Krystallkanten, mit denen man schneidet, hervorgebracht wird. Endlich verspricht das starke Lichtbrechungsvermögen des Diamants für die Construction der Mikroskope von Wichtigkeit zu werden, indem Linsen, aus Diamanten verfertigt, unter anderen Vorzügen, eine viel stärkere Vergröfserungskraft haben, als Glaslinsen [1]). *Wr.*

[1]) Vrgl. Poggend. Annal. 15. p. 517.

Digitized by Google

Diamantbord, Diamantstaub, wird das Pulver von Diamanten genannt, welches zum Schleifen und Poliren der Diamanten und anderer harter Edelsteine dient. Es fällt theils beim Schneiden der ersteren ab (s. S. 581), theils wird es aus Diamantsplittern und kleinen, schlechten Diamantkrystallen durch Zerstofsen in einem kleinen Stahlmörser und Schlämmen mit Wasser dargestellt. *Wr.*

Diamantspath syn. mit Corund.

Diana, gleichwie Luna, Name des Silbers bei den Alchymisten und älteren Chemikern. *P.*

Dianenbaum, älterer Name für die baumartigen Krystallisationen des Silbers bei Fällung aus seinen Lösungen. Das Silber hat eine grofse Neigung zum Krystallisiren. Es zeigt dieselbe sowohl bei langsamer Erkaltung für sich aus dem geschmolzenen Zustande, als auch, wenn es als Salz, sey es im geschmolzenen oder aufgelösten Zustande, mit einem reducirenden Mittel in Berührung kommt. So wird es namentlich aus der Lösung in Salpetersäure durch alle leichter oxydirbaren Metalle (mit Ausnahme des Eisens, welches es jedoch aus anderen Verbindungen, z. B. dem Chlorid, leicht fällt) in Kryställchen ausgeschieden, die sich baumartig an einander reihen. Was speciell die älteren Chemiker Dianenbaum nannten, ist eine aus dieser Lösung durch Quecksilber gefällte Silbervegetation, bereitet entweder dadurch, dass man eine salpetersaure Silberlösung über Quecksilber stehen liefs, oder so, dass man ein Amalgam von 2 Thln. Silber und 1 Thl. Quecksilber in Salpetersäure löste und in diese Lösung ein Stück desselben Amalgams legte. Es könnte wohl seyn, dass diese Vegetation kein reines Silber, sondern ein Silberamalgam wäre.

Ebenso lässt sich das Silber durch galvanische Kräfte in Dendritenform ausscheiden, wenn man entweder eine wässrige Lösung desselben oder eins seiner Salze im schmelzenden Zustande, z. B. geschmolzenes Chlorid, zwischen die Pole einer Volta'schen Säule bringt (wo dann die Pole, um ein reines Resultat zu erhalten, von Silber, Gold oder Platin seyn müssen, damit sie keine directe chemische Einwirkung ausüben) oder wenn man eine einfache Kette bildet, indem man die Silberlösung in einen porösen Thoncylinder schüttet, mit diesem in verdünnte Säure taucht, und nun in erstere Silber (oder ein negativeres Metall) und in letztere Zink (oder ein anderes positives Metall) steckt, die man dann mit einander in Berührung setzt. Auf die letztere Art (nur nicht mit Hülfe eines Thoncylinders) hat schon Sylvester i. J. 1806 Silberdendriten gebildet, zum Beweise, dass bei solchen Vegetationen galvanische Kräfte im Spiel seyen, was auch selbst bei den auf einfach chemischem Wege bewirkten Ausscheidungen dieser Art nicht in Abrede zu stellen ist, da das positivere Metall, nachdem es das erste Silbertheilchen gefällt hat, mit diesem nothwendig eine galvanische Kette bilden muss[1]). *P.*

Diaspor. Ein in strahligen Massen in Begleitung von Glimmer am Ural vorkommendes, seltenes Fossil, welches durch 2 einen Winkel von 130° bildende Spaltungsrichtungen, Feldspathhärte, ein specif. Gew. von 3,43, Glasglanz und graue oder gelbliche Farbe charakteri-

[1]) Fischer in Poggend. Ann. Bd. VI. S. 43 und Bd. VIII. S. 490.

Digitized by Google

sirt ist. Beim Erhitzen decrepitirt der Diaspor heftig und zerfällt zu kleinen glänzenden Blättchen, woher sein Name. Er ist ein aus 85,1 Thonerde und 14,9 Wasser bestehendes Hydrat $= Al_2O_3 + aq$. *R.*

Diastas. Ein von Payen und Persoz in der gekeimten Gerste entdeckte Substanz. Es findet sich nahe an den Ansatzpunkten der Keime von gekeimter Gerste, Hafer und Weizen, nicht in letzteren selbst, so wie nicht in den Wurzeln und Keimen ausgewachsener Kartoffeln, wohl aber in den Knollen.

Man erhält das Diastas, wenn man frisches Gerstenmalz in einem Mörser zerreibt, mit ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser vermengt und das Gemenge in einem Sack von Leinen stark auspresst. Die trübe Flüssigkeit wird mit etwas Alkohol versetzt, wodurch Pflanzenalbumin gefällt und die Flüssigkeit filtrirbar wird. Die filtrirte klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als noch ein Niederschlag von unreinem Diastas entsteht, den man durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt. Den zuletzt erhaltenen Niederschlag bringt man noch feucht in dünnen Schichten auf eine Glasplatte und trocknet ihn in einem warmen Luftzuge von 40^0 — 50^0; er wird hierauf zerrieben und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Das Diastas lässt sich auch nach folgendem Verfahren darstellen. Erhitzt man gekeimte Gerste mit dem gleichen Volum Wasser bis auf 70^0, so wird das Pflanzenalbumin in der Gerste coagulirt und man erhält eine Lösung von Zucker, Diastas, färbender Substanz und ohne Zweifel von Dextrin. Man filtrirt und fällt mit Alkohol. Der flockige Niederschlag von unreinem Diastas wird auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet. Diese Darstellungsmethoden zeigen, dass das Diastas ein Gemenge von mehreren Stoffen seyn kann; es wird namentlich Dextrin enthalten, da dieses ebenfalls durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung fällbar ist. Aus der gekeimten Gerste der Bierbrauer erhält man selten mehr als 0,2 Proc. Diastas (Payen).

Das Diastas ist fest, weifs, nicht krystallinisch, löslich in Wasser und schwachem Weingeist, aber unlöslich in Alkohol; die wässrige Lösung ist gegen Reagentien neutral und wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, an der Luft verändert sie sich rasch, wird sauer und ist nun ohne Wirkung auf Stärkekleister; in getrocknetem Zustande geschieht dies erst nach längerer Zeit, augenblicklich beim Kochen. Seine Auflösung in Branntwein kann unverändert aufbewahrt werden. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt, es soll aber um so weniger Stickstoff enthalten, je mehr es sich dem Zustande der Reinheit nähert. Das Diastas besitzt in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, Stärkekleister in Zucker überzuführen. Ein Theil Diastas ist hinreichend, um 2000 Thle. Stärke in Dextrin und 1000 Thle. in Zucker zu verwandeln. Die Entdecker Payen und Persoz nahmen an, dass hierbei die unlöslichen Hüllen der Stärkekörner zersprengt würden, wodurch die darin enthaltene Flüssigkeit herausflösse, was veranlasste, der Substanz, welche dieses bewirke, den Namen Diastas (von *διάστασις*, Zwiespalt, Trennung) zu geben. Die Einwirkung des Diastas auf Stärkekleister wird nicht verhindert, wenn ihm durch kohlensaures Kali, Natron oder Kalk eine alkalische Reaction ertheilt wird (Payen und Persoz). *Sl.*

Diatherman (Wärme durchlassend) und Diathermanität (Wärmedurchlassungs-Vermögen). Diese Worte bezeichnen in Beziehung auf die Wärmestrahlen ganz dasselbe, was durchsichtig (diaphan) und Durchsichtigkeit in Beziehung auf die Lichtstrahlen ausdrückt. Sie sind erst vor wenigen Jahren von Melloni in der Sprache der Wissenschaft eingeführt worden, nachdem er gezeigt hatte, dass man aus dem Grade der Durchsichtigkeit eines Körpers auf sein Vermögen, die Wärme durchzulassen, keinen sichern Schluss ziehen könne; dass z.B das Steinsalz bei gleicher Durchsichtigkeit eine weit gröfsere Diathermanität, das Wasser dagegen eine weit geringere Diathermanität als das Glas besitze; dass klares Wasser zwischen grünen Glasplatten eingeschlossen, obschon es das Licht in reichlicher Menge durchlässt, doch für die Wärmestrahlen völlig undurchdringlich oder atherman sey; während dagegen das schwarze, ganz undurchsichtige Glas die Wärmestrahlen einer Lichtflamme eben so gut durchlässt, wie ein klarer Gypsspath von gleicher Dicke, und sogar besser, als der klarste und farbloseste Alaun. *B.*

Diathermansie. Ein Ausdruck, der ebenfalls von Melloni empfohlen worden ist; er bezeichnet eine Eigenschaft der Körper, die mit Rücksicht auf Wärme dasselbe ist, was Farbe hinsichtlich des Lichtes. Man hat nämlich gefunden, dass es sehr verschiedene Arten von Wärmestrahlen giebt, deren Verhalten mit dem der verschiedenartigen Lichtstrahlen eine grofse Aehnlichkeit hat. Die Körper besitzen nun die Fähigkeit, je nach der Diathermansie ihrer Oberflächen gewisse Sorten der Wärmestrahlen vorzugsweise zu reflectiren, andere Sorten vorzugsweise zu absorbiren, oder, wenn es zugleich diathermane Körper sind, gewisse Sorten vorzugsweise durchzulassen; gleich wie z. B. eine rothe Fläche vorzugsweise das rothe Licht reflectirt, aber grünes absorbirt, oder wie rothes durchsichtiges Glas vorzugsweise das rothe Licht durchlässt, dagegen anders gefärbte Lichtstrahlen zurückhält. Vom Steinsalz werden alle Arten Wärmestrahlen gleich gut durchgelassen, und von den meisten geglätteten Metallflächen werden sie sämmtlich gleich gut reflectirt; das Steinsalz und die Metalle haben daher keine Diathermansie. Im Allgemeinen kann man übrigens aus der Farbe eines Körpers eben so wenig auf seine Diathermansie, als aus dem Grade seiner Durchsichtigkeit auf seine Diathermanität schliefsen. *B.*

Dichroismus (von δυο, zwei, und χροα, Farbe), Zweifarbigkeit, eine Eigenschaft mehrer doppeltbrechender Krystalle, beim Hindurchsehen in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Farbe zu zeigen. Von dieser Eigenschaft hat der Dichroit (oder Jolit) seinen Namen. In Richtung der Axe seiner Prismen zeigt er eine tief blaue Farbe, winkelrecht darauf eine bräunlich gelbe. Ehe Cordier diese Eigenschaft am Dichroit entdeckte, hatte sie indess Wollaston am Turmalin und an gewissen Palladiumsalzen aufgefunden. Gewisse Turmaline zeigten ihm in Richtung der Axe eine dunkelrothe, winkelrecht darauf eine grüne Farbe. Gewisse Saphire verhalten sich analog; längs der Axe erscheinen sie blau, rechtwinklich darauf gelblich grün; bei gewissen Idocrasen (Vesuvianen) ist die Farbe in ersterer Richtung orangengelb, in letzterer gelblich grün. Auch verschiedene Individuen vom Glimmer, Augit, so wie überhaupt einer bedeutenden Anzahl von Mineralspecies sind mit dieser Eigenschaft begabt, nicht aber immer alle Individuen derselben Species. Der Dichroismus ist

Digitized by Google

eine Wirkung der Absorption, Doppelbrechung und Polarisation, welche die Lichtstrahlen beim Durchgang durch dergleichen Krystalle erfahren; er hängt innig zusammen mit der Eigenschaft, bereits polarisirtes Licht in der einen oder andern Richtung mehr oder weniger gefärbt, mehr oder weniger geschwächt hindurchzulassen, kann aber hier keine nähere Auseinandersetzung finden. Es ist besonders Brewster, der den Dichroismus zum Gegenstande specieller Untersuchungen gemacht hat. *P.*

Dichroit syn. von **Cordierit**.

Dichtigkeit ist die Masse eines Körpers, bezogen auf sein Volum. Für eine und dieselbe Intensität der Schwerkraft, also z. B. an einem und demselben Punkte der Erdoberfläche, ist die Masse eines Körpers proportional seinem Gewichte. Mithin ist dann die Dichtigkeit eines Körpers, das Gewicht desselben bezogen auf sein Volum oder dividirt durch dasselbe. Daher dann auch der Name specifisches Gewicht für Dichtigkeit. Man kann auch sagen, die Dichtigkeit eines Körpers sey das Gewicht desselben für ein zur Einheit angenommenes Volum. Für jedes andere Volum v ist dann das Gewicht p des Körpers gleich dem Producte aus seiner Dichtigkeit s in dies Volum oder $p = s\,v$. Für irgend einen zweiten Körper hat man ebenso $p' = s'\,v'$. Mithin verhalten sich die Dichtigkeiten zweier Körper allgemein wie

$$s : s' = \frac{p}{v} : \frac{p'}{v'}$$

Die Methoden zur Bestimmung der Dichtigkeiten mehrer Körper, wobei immer die eines derselben als Einheit genommen wird, kommen darauf zurück, dass man entweder $v = v'$ nimmt, wo dann $s : s = p : p'$, oder dass man $p = p'$ macht, wo dann $s \,.\, s' = 1/v : 1/v'$.

Die praktischen Ausführungen dieser Methoden sind zum Theil schon in den Artikeln: Aräometer (Bd. I. S. 456) und Dampf (S. 427) beschrieben; die darin noch nicht behandelten, namentlich die auf hydrostatischen Wägungen beruhenden Methoden, werden in dem Artikel Gewicht, specifisches, auseinander gesetzt werden. *P.*

Dictamnus albus. Diptam zur Familie der Diosmeen gehörig, die einzige nicht exotische Species dieser Familie. Früher war die Wurzel in Gebrauch, wird aber jetzt wenig mehr angewandt, sie ist harzig, bitter, aromatisch und soll Wurm abtreibende Wirkung besitzen. *V.*

Didymium. Diesen Namen hat Mosander einem neuen Metalle gegeben, welches er im Cerit aufgefunden hat. Dasselbe ist im oxydirten Zustande in dem bisher für ein Gemenge von Ceroxyd und Lanthanoxyd angesehenen, zimmetbraunen Pulver enthalten, welches man aus dem Cerite durch das hinlänglich bekannte Verfahren abscheiden kann. Alles was bis jetzt von den Eigenschaften des Didymoxyds bekannt ist, beschränkt sich auf die folgenden, wenigen Data. Das Didymoxyd ist braun, und seine Gegenwart der Grund der zimmetbraunen Farbe des sogenannten Ceroxyds. Reines Ceroxyd und Lanthanoxyd erscheinen fast farblos, und dürften, im chemisch reinen Zustande, wohl gänzlich farblos seyn. Wird das Didymoxyd geglüht, so verliert es seine Farbe und wird fast weifs, wobei es sein Gewicht nicht merklich zu ändern scheint. Schwe-

Digitized by Google

felsaures Didymoxyd besitzt eine Farbe, welche zwischen Rosenroth und Amethystroth liegt. Eine Verunreinigung der Yttererde durch Didymoxyd ist der Grund, dass einige bisher für rein gehaltene Yttererdesalze einen Stich in's Amethystfarbige besitzen. Einen gleichen Grund scheint das Verhalten der aus dem Gadolinit von Hitterö en abgeschiedenen Yttererde zu haben. Dieselbe ist nämlich gelb gefärbt, verliert aber diese Farbe beim Erhitzen und erscheint alsdann rein weifs. Durch Erkalten, oder durch einen darauf geleiteten Luftstrom nimmt sie jedoch sogleich ihre vorige Farbe wieder an, die dann am stärksten ist, wenn die Yttererde eine unter dem sichtbaren Glühen liegende Temperatur hat; ganz erkaltet verliert sie an Intensität. Legt man auf solche, in einem Platintiegel befindliche Yttererde eine organische Substanz, wie z. B. ein Stückchen Papier, bedeckt alsdann den Tiegel und glüht denselben, so sind nach dem Erkalten alle am Boden des Tiegels liegenden Yttererdetheilchen weifs, während die höher liegenden mit Rufs bedeckt sind. Es scheint also hiernach, dass die gelbe Farbe der Yttererde von einem Metalloxyde herrühre, welches durch starkes Erhitzen einen Theil seines Sauerstoffs verliert und dadurch weifs wird, beim Erkalten dagegen denselben wieder aufnimmt. Alle bisher angewendeten, zahlreichen Versuche, Cer, Lanthan und Didym auf eine nur irgend hinreichend genaue Art von einander zu trennen, sind bis jetzt fruchtlos gewesen. *Th. S.*

Differential-Thermometer, eigentlich Differenzthermometer, da darunter ein Instrument verstanden wird, welches Temperaturdifferenzen misst, ohne dass diese gerade sehr klein oder differentiell zu seyn brauchen. Das gewöhnlich so benannte Instrument besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, an deren aufrechtstehenden Schenkeln am Ende Glaskugeln angeschmolzen sind. Die beiden Glaskugeln enthalten Luft, die Röhre dagegen eine Flüssigkeit, gewöhnlich Weingeist. So lange beide Kugeln gleiche Temperatur behalten oder in gleichem Mafse ihre Temperatur verändern, bleibt die Flüssigkeit in Ruhe; so wie aber die eine Kugel stärker als die andere erwärmt wird, setzt sich die Flüssigkeit in Bewegung und wandert der minder oder gar nicht erwärmten Luft zu. Die Graduirung dieses Instrumentes hat ihre grofse Schwierigkeit, wenn verlangt wird, dass damit Temperatur-Differenzen gemessen werden sollen. In der Regel macht man aber diese Ansprüche nicht, und begnügt sich, dasselbe nur als Thermoskop zu gebrauchen, als welches es auch in manchen Fällen gute Dienste leistet. Das Differential-Thermometer ist vor einigen Decennien besonders durch Leslie und Rumford zu Ansehen gelangt, und man schrieb ihnen lange die Erfindung desselben zu, bis Brewster nachwies, dass Joh. Christ. Sturm im 17ten Jahrhunderte sich schon eines ähnlichen Instrumentes bediente. Gegenwärtig wird es zu eigentlichen Messungen nicht mehr angewandt. *P.*

Diffusion eine den Capillarphänomenen beizuzählende Erscheinung, welche eintritt, wenn zwei entweder gasige oder mit einander mischbare flüssige Körper getrennt sind durch eine poröse Scheidewand, zu der sie eine Capillar-Attraction besitzen; es erfolgt dann durch diese Wand hin, nach bestimmten Gesetzen, eine gegenseitige Durchdringung der beiden Körper. Die Umstände hiebei sind von denen der gewöhnlichen Capillaritätsversuche nur darin abweichend, dass, während bei letzteren die capillaren Räume nur einseitig auf eine Flüs-

sigkeit wirken, sie bei der Diffusion von zwei Seiten aus eine solche, und zwar dem Grade nach, verschiedene Wirkung ausüben. Neben dieser Wirkung ist die Mischbarkeit der beiden Körper eine nothwendige Bedingung zum Auftreten der Diffusion; aber sie darf nicht so weit gehen, dass eine eigentlich chemische Verbindung erfolgt; sonst ist der Vorgang verwickelter. Am einfachsten und auch am besten untersucht sind die Diffusions-Erscheinungen bei den Gasen.

Diffusion von Gasen.

Obwohl einige der hieher gehörigen Erscheinungen schon früher bekannt waren [1]), so muss doch Döbereiner unstreitig als der Entdecker dieser Diffusion betrachtet werden. Er beobachtete sie i. J. 1823, als er zufällig Wasserstoffgas in einer gesprungenen Glasglocke über Wasser stehen liefs und dabei nach einiger Zeit ein Entweichen des Gases durch den Riss, begleitet von einem bedeutenden Steigen des innern Wasserspiegels über den äufsern eintreten sah [2]). Seine nicht eben glückliche Theorie dieser Erscheinung veranlasste Magnus i. J. 1827 zu einigen Versuchen, in denen unter anderen die von Jenem als Ursache der Gasverminderung vermuthete Wasserbildung als nicht vorhanden nachgewiesen, und zugleich gezeigt ward, dass auch Wasserdampf sich ähnlich wie Wasserstoffgas verhält, indem eine unten offene, in Quecksilber gestellte, dann zum Theil mit Wasser gefüllte und oben dicht mit thierischer Blase überbundene Glasröhre ebenfalls, so wie das Wasser durch die Blase verdampft, ein Steigen des Quecksilbers bemerken lässt [3]).

Drei Jahre darauf unternahm Thomas Graham eine Untersuchung, die wesentlich zur Erweiterung unserer Kenntnisse von diesen Erscheinungen beigetragen hat. Den Ausgangspunkt zu derselben bildeten einige ältere Versuche von Berthollet über die gegenseitige Durchdringung zweier Gasarten, welche, jede für sich, in einen Glasballon eingeschlossen, durch eine 26,5 Centm. lange und 5 Millm. weite Röhre mit einander communicirten, und wobei sich herausstellte, dass das Wasserstoffgas sich unter allen Gasen am schnellsten mit anderen mischt [4]). Diese Versuche wiederholend, in der Art, dass die successiv in einen graduirten Glascylinder gebrachten Gase mit der äufsern Luft communicirten durch eine horizontale Röhre von 0,07 bis 0,12 Zoll Durchmesser, die an ihrem Ende, je nachdem das Gas leichter oder schwerer als die Luft war, entweder herab- oder hinaufbog (um mechanische Strömung zu verhindern), fand Graham, dass das Entweichen der Gase aus solchen Gefäfsen sich umgekehrt wie eine Function ihrer Dichtigkeit verhalte. Auch machte er kurz her-

---

[1]) Dazu gehört unter anderen das von Sömmering entdeckte Entwässern des Weingeistes durch Aufbewahrung in mit thierischer Blase überbundenen Gefäfsen. — Auch beobachtete derselbe schon, dass sich in einem Kautschuk-Säckchen wohl atmosphärische Luft, aber nicht Wasserstoffgas aufbewahren lasse (Gilb. Ann. [1819] Bd. LXI. S. 104).

[2]) Bekannt gemacht zuerst in der kleinen Schrift: Ueber die neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaft des Platins und die pneumatisch-capillare Thätigkeit gesprungener Gläser (Jena 1823).

[3]) Poggend. Annal. Bd. X. S. 153.

[4]) Ebendaselbst Bd. XVII. S. 341 (Mém d'Arcueil T. II. p. 463).

nach die für diese Erscheinungen, die er zuerst mit dem Namen Diffusion belegte, so wesentliche Beobachtung, dass wenn thierische Blase zwei verschiedene Gase trennt, nicht blofs ein Antheil des einen zu dem zweiten, sondern auch umgekehrt ein Antheil des zweiten zu dem ersten wandert. Als er nämlich eine thierische Blase zu etwa einem Drittel mit Steinkohlengas gefüllt, und in einen Recipienten voll Kohlensäure gebracht hatte, war nach 24 Stunden der gröfsere Theil der Kohlensäure aus dem Recipienten verschwunden und dafür die Blase so stark angeschwollen, dass sie beim Herausnehmen einen Riss bekam. Eine Analyse des innerhalb und aufserhalb der Blase befindlichen Gases erwies in beiden das Daseyn von Kohlensäure und Steinkohlengas [1]).

Belehrt durch diese Erfahrungen und unterdess auch Döbereiner's Entdeckung kennen lernend, unternahm Graham i. J. 1833 eine zweite Arbeit, die das in der ersten vermuthete Gesetz zur Evidenz brachte [2]).

Bei dieser neuen Untersuchung waren die Gase in graduirten, zum Theil in der Mitte kugelförmig erweiterten Glasröhren enthalten, die oben durch einen Gypspflock verschlossen, und mit dem untern Ende, je nach der Natur der Gase, in Wasser, Salzwasser oder Quecksilber getaucht waren. Die Gypspflöcke hatten eine Dicke von 0,1 bis 0,6 Zoll und waren aus einem recht steifen Gypsteige gebildet, der mit einem Holzcylinder fest eingestampft, und dann entweder durch 24stündiges Liegen an trockner Luft oder in einer Temperatur von 200° F. getrocknet wurden. Solche Gypspflöcke erwiesen sich bei allen Feuchtigkeitszuständen der Luft am wirksamsten für diese Versuche, denn mit ihnen ging der Austausch z. B. des Wasserstoffgases, mit solcher Schnelligkeit und Stärke vor sich, dass Quecksilber, als Sperrflüssigkeit angewandt, schon nach drei Minuten in der Röhre zwei Zoll höher stand als draufsen; nur durften sie nicht benässt, mit flüssigem Wasser getränkt, werden, weil sie dann alle Durchdringlichkeit für Gase vollkommen einbüfsten. Bei allen Versuchen wurde die Sperrflüssigkeit innerhalb und aufserhalb der Röhre, durch zweckmäfsiges Senken dieser, in Niveau erhalten, damit die Gase stets dem blofsen Druck der Atmosphäre ausgesetzt waren. Es wurde ferner, wenn diese Flüssigkeit aus Wasser bestand, also das eingeschlossene Gas mit Feuchtigkeit gesättigt war, auch die äufsere Luft auf diesen Zustand gebracht, um jeden Einfluss des Wasserdampfs zu entfernen, und endlich wurden für etwaige Aenderungen im Thermo- und Barometerstand, so wie für das durch Aenderung des Gasvolums auch geänderte Volum des Wasserdampfs, die erforderlichen Berichtigungen angebracht.

Somit beobachtete er nun, unter constantem Druck, den Austausch verschiedener Gase gegen atmosphärische Luft, die aufserhalb der Röhre ein so gut wie unendlich grofses Volum einnahm und folglich durch das entweichende Gas nicht wesentlich in ihrer Zusammensetzung geändert wurde. Unter diesen Umständen ergab sich als Gesetz, dass nach beendeter Diffusion, wo also alles Gas der Röhre durch Luft ersetzt ist, die durch die capillaren Räume

---

[1]) Ebendaselbst Bd. XVII. S. 341 (Quarterl. Journ. of Science New. Ser. T. VI. p. 74). [2]) Poggend. Ann. Bd. XXVIII. S. 331.

Digitized by Google

des Gypses gewanderten Gasvolume sich verhalten umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Dichte dieser Gase. Folgende Tafel wird den Grad der Uebereinstimmung dieses Gesetzes mit der Erfahrung darthun.

Gase:	Specifisches Gewicht [1] δ.	$\sqrt{\frac{1}{\delta}}$	Beobachtet. Entwichenes Gasvolum für 1 Vol. eingetretener Luft.
Wasserstoff	0,0694	3,7947	3,83
Kohlenwasserstoff	0,555	1,3414	1,344
Oelbildendes Gas.	0,972	1,0140	1,0191
Kohlenoxyd	0,972	1,0140	1,0149
Stickstoff	0,972	1,0140	1,0143
Sauerstoff	0,111	0,9487	0,9487
Schwefelwasserstoff	0,1805	0,9204	0,95
Stickstoffoxydul	1,527	0,8091	0,82
Kohlensäure	1,527	0,8091	0,812
Schweflige Säure.	2,222	0,6708	0,68

Mit Ammoniak, Chlorwasserstoff und Chlor liefsen sich keine befriedigende Resultate erlangen, weil das erste zu stark vom Gyps absorbirt wird (während alle in der Tafel aufgeführten Gase nur eine unbedeutende Absorption von diesem erleiden), das zweite den Gyps zu sehr angreift und das dritte hinsichtlich der Sperrflüssigkeit zu viel Schwierigkeit darbietet. Bei letzterm liefs sich jedoch beobachten, dass 158,11 Vol. entwichen gegen 100 Vol. eintretender Luft, was wenigstens annähernd stimmt.

Graham stellte auch einen Versuch an, bei dem die atmosphärische Luft durch ein anderes Gas ersetzt, und dieses zugleich nicht in unendlich grofser Menge gegen das erstere genommen war. Er verband nämlich zwei der erwähnten mit Gyps verschlossenen Glasröhren durch ein Kautschukglied, und füllte die eine mit Kohlenoxyd-, die andere mit Stickgas. Nach 24 Stunden zeigte sich das Volum in jeder Röhre unverändert und eine chemische Analyse erwies, dass die beiden Gase gleichförmig mit einander gemischt waren. Dieses Resultat bestätigt das erwähnte Gesetz und lehrt zugleich, dass Ungleichheit der Dichte kein nothwendiges Erforderniss zur Diffusion der Gase ist.

Es ist jedoch sehr zu wünschen, dass der letztere Versuch mit Gasen von ungleicher Dichtigkeit wiederholt würde, weil die Resultate davon eben so interessant an sich, als wichtig für die fernere Prüfung des Diffusionsgesetzes wären. Es lässt sich nämlich leicht berechnen, wie das Resultat eines solchen Versuchs nach dem Graham'schen Gesetze ausfallen müsste, und dadurch also bestimmen, wie weit dies Gesetz in dem betrachteten Falle mit der Erfahrung übereinkäme.

Es seien A und B die Volume zweier Gase, die einerseits durch eine poröse Scheidewand getrennt, andrerseits aber, jedes für sich,

[1] So genommen, wie Graham selbst es nimmt.

durch eine Flüssigkeit abgesperrt sind, deren Niveau so regulirt wird, dass der Druck auf sie immer constant, z. B. immer gleich dem Druck der Atmosphäre bleibt. Dies ist mit einem Apparat, wie ihn Graham anwandte, leicht zu bewirken. Es fragt sich nun: Wie grofs werden nach vollendetem Austausch die Volume des entstandenen Gasgemenges zu beiden Seiten der Scheidewand seyn? Und welche Zusammensetzung werden sie besitzen?

Das Gasvolum A, das z. B. auf der linken Scheidewand befindlich seyn mag, kann man sich denken als bestehend aus zwei Theilen, einem a, der auf dieser Seite der Scheidewand bleibt, und einem α, der durch die Scheidewand dringt und zu dem andern Gase übergeht. Eben so kann man das zur Rechten der Scheidewand befindliche Gasvolum B in Gedanken in zwei Theile zerfällen, einen b, der auf jener Seite bleibt, und einen β, der die Scheidewand durchdringt, sich auf die linke Seite derselben begiebt. Zu Anfange des Versuchs hat man also links von der Scheidewand das Volum $A = a + \alpha$, rechts das Volum $B = b + \beta$. Nach vollendeter Diffusion wird man dagegen haben: links das Volum $X = a + \beta$ und rechts das Volum $Y = b + \alpha$.

Offenbar wird die Diffusion nicht eher vollendet seyn, als bis die Gase dies- und jenseits der Scheidewand gleichförmig mit einander gemischt sind, als bis

$$\frac{a}{X} = \frac{\alpha}{Y} = \frac{A}{A+B} \text{ und } \frac{\beta}{X} = \frac{b}{Y} = \frac{B}{A+B}$$

und ferner muss, dem Graham'schen Gesetze zufolge:

$$\alpha : \beta :: \sqrt{\delta} : 1,$$

wenn das specifische Gewicht des Gases $A = 1$, und das des Gases $B = \delta$ ist.

Man hat also zur Bestimmung von X, Y, a, b, α, β folgende sechs Gleichungen:

$$X + Y = A + B \quad \ldots (1) \qquad \frac{\beta}{X} = \frac{b}{Y} = \frac{B}{A+B} \quad \ldots (3) \text{ und } (4)$$

$$\alpha = \beta\,\delta \quad \ldots (2) \qquad \frac{\alpha}{Y} = \frac{a}{X} = \frac{A}{A+B} \quad \ldots (5) \text{ und } (6)$$

Aus den Gleichungen (3) bis (6), welche die beiden: $X = \alpha + \beta$ und $Y = b + \alpha$ einschliefsen, ergiebt sich:

$$\beta = X \cdot \frac{B}{A+B}; \qquad \alpha = Y \cdot \frac{A}{A+B} \quad \ldots (7)$$

$$\alpha = X \cdot \frac{A}{A+B}; \qquad b = Y \cdot \frac{B}{A+B} \quad \ldots (8).$$

Aus (2) mittelst (7)

$$X\,B\sqrt{\delta} = Y\,A \text{ oder } \frac{X}{Y} = \frac{A}{B\sqrt{\delta}} \quad \ldots (9)$$

und daraus mittelst (1)

Digitized by Google

$$X = \frac{A\,(A+B)}{A + B\sqrt{\delta}} \quad ; \quad Y = \frac{B\,(A+B)\sqrt{\delta}}{A + B\sqrt{\delta}} \quad \ldots\ (10)$$

endlich aus (10) mittelst (7) und (8)

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \frac{A\,B}{A + B\sqrt{\delta}} \quad ; \quad \alpha = \frac{A\,B\sqrt{\delta}}{A + B\sqrt{\delta}} \\ a &= \frac{A\,A}{A + B\sqrt{\delta}} \quad ; \quad b = \frac{B\,B\sqrt{\delta}}{A + B\sqrt{\delta}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ (11).$$

Angenommen A sey Sauerstoff und B Wasserstoff, so wird $\sqrt{\delta}$ nahe $= 1/4$ seyn; ferner sey, was die Gröfse der Gasvolume betrifft, $A = B = 1$; dann geben die Gleichungen (10)

$$X = \frac{8}{5} \quad ; \quad Y = \frac{2}{5}$$

Wenn man also ursprünglich zur linken Seite der Scheidewand einen Kubikzoll Sauerstoff und zur rechten einen Kubikzoll Wasserstoff hatte, wird man nach beendeter Diffusion, links $8/5$ und rechts $2/5$ Kubikzoll eines Gasgemenges haben, das für diesen Fall, wie ohne Berechnung der Werthe von β und a oder b und α einzusehen ist, aus gleichen Volumtheilen der beiden Gase besteht.

Wäre $A = 1$ Kubikzoll und $B = 3$ Kubikzoll, so würde

$$X = \frac{16}{7} \text{ Kubikzoll und } Y = \frac{12}{7} \text{ Kubikzoll,}$$

und es würden vom Sauerstoff durch die Scheidewand entweichen: $\alpha = 3/7$ Kubikzoll, also geblieben seyn: $a = 4/7$ Kubikzoll; ferner wären vom Wasserstoff durch die Scheidewand gegangen: $\beta = 12/7$ Kubikzoll, mithin zurückgeblieben: $b = 9/7$ Kubikzoll. Das Verhältniss der durch die Scheidewand gedrungenen Gasmengen $\alpha : \beta$ wäre also $3/7 : 12/7$ d. h. $1 : 4$, wie es das Gesetz verlangt; und in dem erzeugten Gemenge ständen die beiden Gase in dem Verhältniss

$$\frac{a}{\beta} = \frac{\alpha}{b} = \frac{A}{B} = 1/3$$

Vorausgesetzt ist hiebei natürlich immer, dass man die Flüssigkeit, welche die Gase absperrt, forwährend so regulire, dass der gesammte Druck auf dieselben immer gleich sey, was nur möglich, wenn die Schenkel des heberförmigen Apparats in zwei verschiedene Gefäfse mit Wasser oder einer andern Sperrflüssigkeit tauchen.

Wenn $\delta = 1$ d. h. beide Gase dasselbe specifische Gewicht besitzen, so geben die Gleichungen (10) immer $X = A$ und $Y = B$ d. h. die Volume dies- und jenseits der Scheidewand bleiben durch die Diffusion ungeändert, wie es Graham auch bei dem Versuch mit Stickgas und Kohlenoxydgas beobachtet hat. Nahm das Stickgas anfänglich das Volum $A = 1$ Kubikzoll und das Kohlenoxydgas das Volum $B = 3$ Kubikzoll, so entweicht vom erstern $\alpha = 3/4$ Kubikzoll und vom letztern $\beta = 3/4$ Kubikzoll, also von beiden Gasen, wie es das Gesetz verlangt, eine gleiche Menge; dagegen bleibt zurück vom Stickgas das Volum $a = 1/4$ Kubikzoll, und vom Kohlenoxydgas das Volum

$b = {}^{9}/_{4}$ Kubikzoll. Das Volum $X = A = 1$ Kubikzoll besteht also aus $^{1}/_{4}$ Kubikzoll Stickgas und $^{3}/_{4}$ Kubikz. Kohlenoxyd, und das Volum $Y = B = 3$ Kubikz. dagegen aus $^{3}/_{4}$ Kubikz. Stickgas und $^{9}/_{4}$ Kubikz. Kohlenoxydgas. Jedes dieser Volume enthält also die beiden Gase in gleichem Verhältniss, wie es immer seyn muss, wenn die Diffusion zum Stillstand gekommen ist.

Nimmt das eine Gas ein unendlich grofses Volum ein, was der Fall seyn wird, wenn, wie bei allen übrigen Versuchen Graham's, die Diffusionsröhre von der freien atmosphärischen Luft umgeben ist, so giebt, wenn man z. B. A unendlich grofs nimmt (weil diesem Gase zuvor das specifische Gewicht Eins beigelegt wurde) die Gleichung (10)

$$Y = B\sqrt{\delta}$$

was eben der einfache Ausdruck des Graham'schen Gesetzes ist; b d. h. der in der Diffusionsröhre zurückgebliebene Theil von B wird $= 0$, dagegen β d. h. der entwichene Theil desselben $= B$; und α oder der vom Gase A (hier die atmosphärische Luft) eingedrungene Theil $= B\sqrt{\delta} = Y$. Endlich geben die Formeln (11) den zurückgebliebenen Theil der atmosphärischen Luft $a = \infty$, wie es auch an sich begreiflich ist.

Bei allen von Graham angestellten Versuchen wurde der Druck auf die Gase zu beiden Seiten der zweiten Scheidewand immer gleich grofs erhalten. Nur unter dieser Bedingung hat das von demselben aufgefundene Gesetz seine Gültigkeit. Die Diffusion findet indess auch noch statt, wenn der Druck zu beiden Seiten der Scheidewand ungleich ist, und gerade in diesem Umstand liegt eine der auffallendsten Seiten der Erscheinung.

Es kann nämlich, wie schon aus dem S. 587 und S. 588 Erwähnten hervorgeht, die Diffusion, ehe sie zum Stillstand kommt, einen ganz bedeutenden Druck überwinden, obwohl sie nie so vollständig ist, als bei Abwesenheit eines Drucks auf die Scheidewand. Die Gröfse des Drucks, den die Diffusion überwinden kann, hängt, aufser der Natur des Gases, sehr von der Dichtheit der Scheidewand, also von dem Durchmesser und der Länge ihrer capillaren Räume ab. Bei thierischer Blase und noch mehr bei Goldschlägerhäutchen ist er, wegen der Dünnheit derselben, nur gering; stärker ist er bei Gypspflöcken und guten gesunden Korkstöpseln, bei gesprungenen oder locker tubulirten Glasglocken, sehr stark bei Kautschukmembranen, gebildet durch Erweichen von Kautschukbeuteln in kaltem Schwefeläther und nachheriges Ausstrecken.

Als Mitchell eine Uförmige Röhre mit einem langen und einem kurzen Schenkel, welcher letztere sich trichterförmig erweiterte, an diesem mit einer solchen Kautschukmembran dicht überband, dann Quecksilber in den langen Schenkel goss, und den kurzen, der also Luft enthielt, in eine über Quecksilber stehende Glocke voll Wasserstoffgas brachte, sah er das Quecksilber in dem langen Schenkel drei und dreifsig Zoll steigen [1]). Die Diffusion hörte also hier nicht eher auf, als bis der Druck auf die eine Seite der Membran mehr wie noch einmal so grofs als auf die andere Seite war, da aller Wahr-

[1]) Poggend. Ann. Bd. XXVIII. S. 334.

scheinlichkeit nach das Wasserstoffgas unter blofsem atmosphärischen Drucke stand.

Das Bisherige betrachtete die Diffusion blofs in Bezug auf die Volumsmenge, welche nach vollendetem Austausch der getrennten Gase durch die Scheidewand gegangen sind, ohne dabei auf die Geschwindigkeit dieses Austausches Rücksicht zu nehmen. Es fragt sich nun auch, welchem Gesetze diese Geschwindigkeit unterworfen sey.

Die Antwort auf diese Frage ist bis jetzt noch nicht in genügender Weise experimentell geliefert, doch geht so viel aus Graham's Versuchen hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit ungleich ist bei verschiedenen Gasen, und zwar im Allgemeinen desto gröfser, je specifisch leichter das in der Diffusionsröhre enthaltene Gas ist. So fand er, dass die Luftmengen, welche in gleichen Zeiten in die Röhre drangen, wenn sich in dieser befand:

Chlor	waren:	0,302 Vol.
Kohlensäure . .	»	0,623 »
Wasserstoffgas .	»	1,277 »

Wäre die Diffusion bei diesen Gasen mit gleicher Schnelligkeit erfolgt, so hätten die in gleichen Zeiten eingedrungenen Luftvolumen gleich gewesen seyn müssen, obwohl die dafür entwichenen Gasvolume, dem Diffusionsgesetz zufolge, immer ungleich gewesen seyn würden. Die gröfsere Geschwindigkeit der leichteren Gase rührte hiebei übrigens nicht davon her, dass die Diffusionsröhre ihren Gypsverschluss am obern Ende hatte, denn herabgebogene Röhren, mit gleichem Verschluss versehen, zeigten dieselbe ebenfalls, namentlich beim Wasserstoffgas, übereinstimmend mit dem Entweichen durch enge Röhren (S. 588).

Ein analoges Verhalten beobachtete Graham, als er verschiedene Gase durch einen Gypspflock in einen zuvor ausgepumpten Ballon treten liefs. Der Ballon ward bis auf einen Zoll Quecksilberdruck geleert, und es wurde die Zeit gemessen, die erforderlich war, damit dieser Druck auf drei Zoll gelangte; sie betrug für

Luft, trocken oder feucht	10′	0″	Kohlenoxyd. . .	9′	30″
Kohlensäure	10	0	Oelbildendes Gas.	7	50
Stickgas	10	0	Steinkohlengas .	7	0
Sauerstoff	10	0	Wasserstoffgas .	4	0

Auch bei diesem mechanischen Einströmen zeigte sich also die Geschwindigkeit im Allgemeinen desto gröfser, je specifisch leichter das Gas war; sie erwies sich auch, bei anderen Versuchen, desto gröfser, je stärker der mechanische Druck war, obwohl diesem nicht proportional, und so auch gröfser, als die bei der Diffusion.

Wenn Gase durch enge Oeffnungen in einen ganz oder theilweise luftleeren Raum strömen, so verhalten sich nach einem theoretisch zu entwickelnden Gesetz, welches unter anderen auch von G. G. Schmidt experimentell bestätigt ist [1]), die Geschwindigkeiten dabei

---

[1]) Gilbert's Annalen Bd. LXVI. S. 39. — Schmidt's Versuche wurden mit atmosphärischer Luft, mit Wasserstoffgas und Kohlensäure angestellt. Später hat

Digitized by Google

umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Dichte der Gase. Davon weichen, wie man sieht, die Graham'schen Resultate nicht unbedeutend ab. Thomas S. Thomson ist indess der Meinung, dass diese Abweichung in einer Fehlerhaftigkeit der Graham'schen Versuche begründet sey [1]). Er hält sich für überzeugt, dass, bei richtig geleiteten Versuchen, das oben genannte Gesetz erfüllt werden würde, und sieht damit zugleich in den Diffusionserscheinungen eine Bestätigung der Dalton'schen Hypothese, gemäfs welcher die Theilchen eines Gases nicht elastisch oder repulsiv gegen die Theilchen eines andern Gases sind, oder ein Gas für ein daneben befindliches ein Vacuum darstellt.

Dieser Ansicht gemäfs, nach welcher also die Diffusion erfolgt, weil jedes der beiden durch die poröse Scheidewand getrennten Gase neben sich ein Vacuum hat, das es zu füllen sucht, würden die Geschwindigkeiten e, e' des Einströmens zu den Dichtigkeiten δ, δ' der Gase die Proportion darbieten.

$$e : e' :: \sqrt{\delta'} : \sqrt{\delta} \text{ oder } e^2 \delta = e'^2 \delta'$$

und wenn v, v' die Volume und m, m' die Massen bezeichnen, würde man, da e und e' wie v und v' variiren, haben:

$$v \delta = e \delta = m \text{ und } v' \delta' = e' \delta' = m',$$

woraus durch Combination mit der ersten Gleichung

$$e m = e' m'.$$

Das Product aus der Masse in die Geschwindigkeit des Stroms ist hiernach also gleich bei beiden Gasen, welch eine Dichtigkeit sie auch haben, oder, mit anderen Worten, die bewegende Kraft eines jeden Stroms ist gleich bei seinem Anfang.

Statt die Gase in ein Vacuum treten zu lassen, fährt Thomson fort, setze man nun voraus, sie drängen durch ein System von Oeffnungen, wie es ein Gypsstöpsel oder irgend eine andere poröse Substanz darbietet. Beschränkt, wie wir sind, in unserer Kenntniss von dem Molecularzustand der Gase, vermögen wir nicht zu bestimmen, in welcher Weise die entgegengesetzten Ströme auf einander wirken, ob durch Stofs, durch Reibung oder sonst einen mechanischen Vorgang. Eins aber können wir mit Sicherheit vorher sagen, das nämlich, dass ein theilweiser Widerstand stattfinden, und daraus eine Verzögerung in der Geschwindigkeit beider Gase entspringen werde. Und weil, wegen Gleichheit der Action und Reaction, die Gröfse der verlornen Bewegung für beide Theile gleich ist, so werden die resultirenden

---

Faraday ähnliche Versuche mit mehren Gasen, jedoch ohne Rücksicht auf die Theorie, unternommen (Pogg. Ann. Bd. XXVIII. S. 353). Er comprimirte die Gase in einem Gefäfse von 100 Kubikz. Rauminhalt bis zu 4 Atmosphären Druck und liefs sie dann durch ein feines Thermometerrohr von 20 Zoll Länge ausströmen, bis der Druck auf 1,25 Atmosphären herabgekommen war. Die dazu erforderliche Zeit betrug bei

Kohlensäure . .	156,5	gemeiner Luft .	128
Oelbildendes Gas	135,5	Steinkohlengas .	100.
Kohlenoxydgas .	133,0	Wasserstoffgas .	57.

Diese Resultate kommen dem Gesetze schon näher als die Graham'schen, obwohl sie noch manche Abweichungen darbieten.

[1]) Poggend. Ann. Bd. XXXIV. S. 628.

Digitized by Google

Momente der Ströme nothwendig auch gleich seyn, und folglich werden, wenn man mit den angeführten Gleichungen die nöthigen Umformungen macht, die Geschwindigkeiten umgekehrt proportional seyn den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten. Man sieht hieraus, sagt Thomson, dass, wenn die Data richtig sind, die Anfangsgeschwindigkeiten der Expansion genau in der von Graham durch Versuche bestimmten Proportion stehen müssen.

Es bleibt blofs zu zeigen übrig, dass im Fortgange des Versuchs die bewegende Kraft dieselbe Gröfse behalte, und folglich, dass die zuletzt ausgetauschten Volume den Anfangsgeschwindigkeiten proportional seyn müssen, wie es Graham gefunden hat. Zu dem Ende betrachte man den speciellen Fall, wo Wasserstoff sich aus dem Instrumente in die Atmosphäre verbreitet. Zu einem gewissen Zeitpunkte nach angefangener Diffusion, sey h die im Apparate zurückgebliebene Menge Wasserstoff, und a die an deren statt eingedrungenen Luftmenge. Da das Gasgemenge unter dem atmosphärischen Druck gehalten wird, indem man das Wasser aufserhalb des Instrumentes auf gleiches Niveau mit dem innerhalb desselben bringt, so wird, wenn man den atmosphärischen Druck zur Einheit nimmt, sein Volum durch $a + h$ ausgedrückt, die Spannkraft des Wasserstoffs in dem Apparate durch $\frac{h}{a+h}$, und die der Luft daselbst durch $\frac{a}{a+h}$. Die expansive Tension oder die Elasticität des Wasserstoffs ist also proportional $\frac{h}{a+h}$ und die antreibende Kraft der Atmosphäre, welche gleich ist dem Ueberschusse des äufsern Drucks über die Spannkraft der innern Luft, ist proportional $\frac{1-a}{a+h} = \frac{h}{a+h}$.

Da a und h unbestimmt sind, so folgt hieraus, dass in jedem Zeitpunkte zu Anfange und Ende des Vorgangs die eintreibende Kraft der Luft gleich ist der austreibenden des Wasserstoffs; die Gröfse der verlornen Bewegung wird beiderseits gleich seyn, wie die resultirenden Momente der beiden Strömungen, und daraus folgt durch eine ähnliche Schlussfolge wie vorhin, dass die am Ende ausgetauschten Volume nothwendig umgekehrt proportional seyn müssen den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten. Die allmälige Abnahme der Elasticität erklärt zugleich, weshalb die Schnelligkeit der Expansion zu Anfange des Versuchs so grofs ist, und in dem Mafse, als diese vorrückt, allmälig abnimmt.

Es wäre sehr zu wünschen, dass diese Theorie durch fernere Versuche geprüft und bestätigt würde.

Uebrigens ist die Diffusion eine Erscheinung, welche der Chemiker wohl zu beachten hat, allemal, wenn er Gase in Glasgefäfsen aufbewahren will, die durch Glasstöpsel, Korkpfropfen, thierische Blase oder Kautschuk verschlossen werden sollen. Bei Glasstöpseln tritt natürlich die Erscheinung nur ein, wenn sie nicht vollkommen luftdicht schliefsen, und diesem Mangel kann man in den meisten Fällen durch Einfetten der Stöpsel abhelfen. Die übrigen Substanzen sind aber immer der Diffusion ausgesetzt, selbst das Kautschuk, von dem man gemeiniglich annimmt, es sey vollkommen undurchdringlich. Noch neuerlich hat Peyron durch eine eigends deshalb angestellte Untersuchung gezeigt, dass Kautschuk-

Digitized by Google

platten, sie mögen nun aus den von Amerika kommenden Flaschen geschnitten oder aus zuvor aufgelöstem Kautschuk gebildet worden seyn, nach längerer Zeit immer zu einer Diffusion Anlass geben, sobald sie wenigstens nicht sehr dick sind[1]). Nur ein Ueberzug von Leinöl macht sie vollkommen gasdicht.

Eben so sind irdene, nicht glasurte Gefäfse (ungetränkt mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit) sehr der Diffusion unterworfen, besonders in hoher Temperatur, was in früheren Epochen der Chemie zu manchem Irrthume Anlass gegeben hat. Die Diffusion ist auch Ursache, dass die Luftballone, die bekanntlich aus einem überfirnissten Gewebe verfertigt werden, nach kurzer Zeit so viel von ihrem Gase verlieren, dass sie sinken; es ist dies auch der Fall, wenn sie, wie es Mitchell gezeigt, aus Kautschukbeuteln gebildet werden, die man im kalten Aether erweicht und vorsichtig durch einen Blasebalg aufbläst, wodurch man sich Ballone von 6 bis 8 Fufs Durchmesser verschaffen kann.

Selbst Flüssigkeiten in dünner Schicht gestatten eine Diffusion und dies hat neuerlich Draper zu einem recht augenfälligen Versuche benutzt[2]). Er streicht mit dem Finger über die weite Mündung eines Zwei-Unzen-Glases eine dicke Seifenlösung, so dass dieselbe das Glas in einer dünnen Schicht verschliefst, und bringt nun das Glas unter eine mit Stickgasoxydulgas gefüllte Glocke. Nach wenigen Augenblicken verliert die zähe Schicht ihre Horizontalität, wird dafür convex und bildet nach einigen Minuten eine regenbogenfarbene Kugel von mehren Zoll im Durchmesser.

Auch bei Aufbewahrung von Gasen in Glasglocken, die durch Quecksilber abgesperrt sind, hat man eine Diffusion zu fürchten; da das Quecksilber, wenn es nicht im Glase ausgekocht ist, nie ganz daran anschliefst.

Diffusion von Flüssigkeiten.

Tropfbare Flüssigkeiten, sobald sie mit einander mischbar sind, verhalten sich zu porösen Scheidewänden im Ganzen wie die Gase; doch sind bei ihnen die Vorgänge verwickelter als bei letzteren, namentlich nicht blofs von der Dichtigkeit abhängig, und hauptsächlich deshalb fehlt es uns noch hier an der Kenntniss eines allgemeinen Gesetzes.

Der erste Fall dieser Classe von Diffusion wurde i. J. 1811 von Parrot beschrieben[3]). Er beobachtete ihn, als er ein sogenanntes Zuckerglas mit Alkohol füllte, darauf mit feuchter Blase fest überband, und nun in einen gröfsern, mit Wasser gefüllten Glashafen versenkte. Nach zwei bis drei Stunden fand sich die Blase beträchtlich aufgeschwollen, in dem Grade, dass, als ein Nadelstich in dieselbe gemacht wurde, der Alkohol 8 bis 10 Fufs aus demselben emporsprang. Beim umgekehrten Versuche, wo Wasser in das Zuckerglas und Alkohol in den Glashafen gebracht war, wölbte sich die Blase mit grofser Gewalt nach innen.

Ein Jahr darauf machte N. W. Fischer zu Breslau eine ähnliche Beobachtung[4]), indem er eine unten durch Blase verschlossene Röhre

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. LVI. S. 587.
[2]) Poggend. Ann. Bd. XLIII. S. 88.
[3]) Grundriss der theoretischen Physik von G. F. Parrot (Dorpat u. Riga 1811).
[4]) Beschrieben in den Denkschriften der Berliner Akademie der Wissenschaften von 1814 und 1815, und später in Gilbert's Ann. 1822. Bd. 72. S. 300.

Digitized by Google

zum Theil mit Wasser füllte, in eine Kupfervitriollösung tauchte, und dann in das Wasser einen Eisendraht stellte. Er sah dabei einen Theil der Kupferlösung in die Röhre dringen und demzufolge das Eisen Kupfer aus dem Wasser fällen, zugleich aber auch, nach einiger Zeit, dies Wasser um vier Zoll über das Niveau der äufsern Flüssigkeit steigen.

Im Jahre 1827 berichtigte und erweiterte Magnus diese Beobachtung[1]). Unter anderen zeigte er, dass, wenn eine Salzlösung durch thierische Blase von Wasser getrennt wird, vom letztern beständig mehr zur erstern, als von ersterer zum letztern wandert, und daher das Steigen des Niveaus immer auf Seite der Salzlösung geschieht, dass der umgekehrte Erfolg des Fischer'schen Versuchs nur stattfindet, wenn das das Kupfer fällende Eisen (oder Zink, falls man aufserhalb eine Bleilösung anwendet) oder das dadurch gefällte Metall die Blase berührt (wo sich dann aufserhalb der Blase die Fällung fortsetzt), dass überhaupt das fällende Metall für die Erscheinung überflüssig und störend ist, und dieselbe als eine Wirkung der Capillarität betrachtet werden muss.

Ohne Kenntniss von den beiden ersten Beobachtungen zu haben, legte Dutrochet im October 1826 der Pariser Akademie ähnliche vor, die er kurz darauf mit vielen anderen in einem besondern Werke veröffentlichte[2]). Dutrochet beobachtete diese Erscheinungen, als deren Entdecker er noch immer fälschlich vom Auslande angesehen wird, zuerst an lebenden Zellgeweben, und daher glaubte er in ihnen eine neue physico-organische Action zu erblicken, die eine Wirkung nicht der Capillarität, sondern der Elektricität sey. Er belegte sie mit dem Doppelnamen Endomose und Exomose (von ἔνδον und ἔξ und ὠσμός, Antrieb, nicht ὀσμός, Geruch), je nachdem, seiner damaligen Meinung nach, der Strom zur Zelle hinein- oder herausging. Späterhin, nachdem er erkannt, dass diese Erscheinungen nicht blofs dem lebenden Organismus angehören, sondern porösen Scheidewänden selbst von unorganischem Material (gebranntem Thon) zukommen, und dass in solchen Wänden immer eine doppelte Strömung von beiden der getrennten Flüssigkeiten stattfindet, behielt er blofs den erstern Namen bei, und zwar als Bezeichnung für den Ueberschuss des stärkern Stroms über den schwächern[3]). Auch änderte er die Meinung, dass Elektricität und nicht Capillarität das Ursächliche der Erscheinung sey, die er früher gegen Poisson[4]) so hartnäckig vertheidigt hatte[5]), und glaubte nun dafür einen directen Zusammenhang zwischen der Endosmose und der Capillarität aufgefunden zu haben[6]).

Der Satz, in welchem er diesen Zusammenhang aussprach, lautet folgendermafsen: Sobald die Flüssigkeiten, welche durch eine Scheidewand getrennt werden, mit einander mischbar sind und in Haarröhrchen ungleich hoch steigen, und sobald andrerseits die Scheidewand die erforderliche capillare Porosität besitzt, tritt Endosmose ein, d. h. findet auf Seite der Flüssigkeit, die sich in Haarröhrchen weniger er-

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. X. S. 160.
[2]) L'agent immédiat du mouvement vital. Paris 1826.
[3]) Ann. de chim. et de phys. (1832) T. 49. p. 411 (Poggend. Ann. Bd. 28. S. 339).
[4]) Ibid. (1827) T. 35. p. 98 (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 134) und Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831.
[5]) Ibid. (1827) T. 35. p. 393 und (1828) T. 37. p. 191 (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 138 u. Bd. 12. S. 617).
[6]) Ibid. (1832) T. 49. p. 411 und T. 51. p. 139 (Pogg. Ann. Bd. 28. S. 339).

Digitized by Google

heben würde, ein Steigen statt. Die Dichte der Flüssigkeiten ist nur dann das Bedingende der Erscheinung, sobald sie proportional geht der Steighöhe in Haarröhrchen.

Als Beleg zu diesem Satze stellte er unter andern folgenden Versuch an. Er nahm eine Glaubersalz- und Kochsalzlösung, beide von der Dichtigkeit 1,085, und tauchte in dieselben nach einander ein Haarröhrchen, in welchem, bei 10° R., Wasser 12 Linien stieg. In diesem Röhrchen hob sich die Glaubersalzlösung 8 Linien und die Kochsalzlösung 10 Linien. Der Ueberschuss der Steighöhe des Wassers über die der Glaubersalzlösung war also = 4, und der über die Steighöhe der Kochsalzlösung = 2, das Verhältniss beider Unterschiede mithin = 2 : 1. Gerade in demselben Verhältniss nun, behauptet D., standen die Endosmosen, wenn die genannten Salzlösungen einzeln in das Endosmometer (eine senkrechte, unten trichterförmig erweiterte und daselbst durch Blase verschlossene Röhre) gebracht und mit demselben in Wasser gestellt wurden.

Wenn alle Versuche so gut mit dem aufgestellten Satz übereingestimmt hätten, so dürfte man dasselbe, ungeachtet es an sich schon Bedenklichkeiten erregen muss [1]), als bestätigt ansehen; allein bereits Dutrochet selbst beobachtete manche Ausnahmen [2]).

So fand er, dass in einem gläsernen Haarröhrchen Olivenöl stärker steigt als Lavendelöl, dennoch aber, wenn beide Flüssigkeiten durch eine membranöse Scheidewand getrennt werden, der stärkere Strom vom letztern zum erstern, dem Olivenöl, gerichtet ist, so dass auf Seite dieses das Niveau sich hebt. Aehnliches beobachtete neuerlich Brücke am Olivenöl und Terpenthinöl, von dem das letztere in einem Haarröhrchen das minder steigende ist, und doch in einem (sogar gläsernen) Diffusionsapparate den stärkern Strom hervorbrachte, also das Olivenöl hob [3]). Dergleichen Anomalien zeigten sich auch Dutrochet bei der Diffusion von Säuren und Alkalien, so dass der obige Satz durch ihn selbst bei weitem nicht hinlänglich begründet war.

Endlich i. J. 1835, bei Gelegenheit einer neuen Untersuchung über das Verhalten der Säuren, überzeugte er sich selbst von der Unrichtigkeit dieses Satzes und suchte nun darzuthun, dass die Diffusion, aufser von der Temperatur, hauptsächlich von der Verwandtschaft der Flüssigkeiten zur trennenden Scheidewand abhänge [4]).

Um dieselbe Zeit unternahm auch Jerichau eine Reihe schätzbarer Versuche, welche zu gleichem Resultate führten, und somit bestätigten, dass bis jetzt für diese Classe von Diffusion noch kein allgemeines Gesetz aufgestellt werden kann [5]).

Die hauptsächlichsten Resultate, welche durch die bis jetzt veröffentlichten Versuche gewonnen wurden, sind folgende:

1) Zwei mit einander mischbare Flüssigkeiten gleichen, getrennt durch eine für beide oder für eine von ihnen durchdringliche Scheidewand, ihre chemische Verschiedenheit nach und nach aus.

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 28. S. 364.

[2]) Auch hat Jerichau bei Wiederholung des Versuchs gerade das entgegengesetzte Resultat erhalten (Pogg. Ann. Bd. 31. S. 620).

[3]) Pogg. Ann. Bd. 38. S. 77.

[4]) Ann. de chim. et de phys. T. LX. p. 337.

[5]) Poggend. Ann. Bd. 34. S. 613.

2) Als solche Scheidewände können dienen pflänzliche und thierische Membranen (z. B. Bälge von *Colutea arborescens*, Blattscheide von *Allium porrum*, Harnblase von Ochsen, Kälbern, Schweinen etc., Goldschlägerhäutchen), Platten von Marmor, Kalk, Gyps, und besonders gebranntem Thon, gläserne Haarröhrchen, der Raum zwischen einem Quecksilbertropfen und der Wand einer Glasröhre (von Jerichau angewandt).

3) Bei dieser Ausgleichung vergröfsert gewöhnlich die auf der einen Seite der Scheidewand befindliche Flüssigkeit ihr Volum auf Kosten der andern, indem in gleichen Zeiträumen ungleiche Volumen von beiden Seiten her durch die Scheidewand gehen.

Indess brauchen die durchwandernden Volume nicht nothwendig ungleich zu seyn (Jerichau) und sie stehen auch in keiner directen Beziehung zur Steighöhe der Flüssigkeiten in gläsernen Haarröhrchen.

4) Bei Flüssigkeiten, die ächt chemische Verbindungen darstellen, hat die Natur der Scheidewand einen bedeutenden Einfluss. Besteht sie z. B. aus thierischer Blase und trennt dieselbe Wasser und Alkohol, so geht der stärkere Strom immer vom Wasser aus, besteht sie dagegen aus Kautschuk, so geht er vom Alkohol aus (Mitchell, Dutrochet).

5) Befindet sich auf der einen Seite der Scheidewand eine wässerige Lösung irgend eines Alkalis oder Salzes, oder von Mimosengummi oder Eiweifs (bei welchen letzteren beiden die Diffusion gegen Wasser bedeutend stark ist), auf der andern Seite eine verdünntere wässerige Lösung desselben Körpers oder auch reines Wasser, so nimmt immer die concentrirtere Lösung an Volumen zu, an specifischem Gewichte ab, die verdünntere oder das Wasser an specifischem Gewichte zu, an Volumen ab. Dies geschieht beständig, aus was für einer Substanz die Scheidewand auch bestehen möge.

6) Wenn zwei wässerige Lösungen von verschiedenen jener genannten Körper, aber von gleichem specifischem Gewichte, durch eine poröse Scheidewand getrennt werden, so nimmt während der Diffusion bisweilen die eine derselben eine Zeitlang an specifischem Gewichte zu, die andere ab.

7) Erhöhung der Temperatur beschleunigt im Allgemeinen die Diffusion, wenigstens bei + 25° C., über welche hinaus die bisherigen Versuche nicht gehen.

8) Ein besonderes Verhalten zeigen nach Dutrochet's Angaben, die indess noch zu prüfen sind, die Säuren, wenn sie durch eine Membran oder Thonwand vom Wasser getrennt werden. Bezeichnet man nämlich den Fall, wo der stärkere Strom vom Wasser ausgeht mit +, den entgegengesetzten Fall mit — und die Gleichheit beider Ströme mit 0, so beobachtete er Folgendes:

Säuren.	Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Scheidewand.	Richtung des stärkern Stroms.
Kleesäure . . .	0 bis + 25° C.	1 bis 1,045	Blase	−
	ungewiss	ungewiss	Pflanzenmembran [1])	+
	+ 4 bis + 25	1 bis 1,045	gebrannter Thon	+
Weinsäure . . .	+ 25	über 1,05	Blase	+
	25	1,05	»	0
	25	unter 1,05	»	−
	15	über 1,10	»	+
	15	1,10	»	0
	15	unter 1,10	»	−
	8	über 1,15	«	+
	8	1,15	»	0
	8	unter 1,15	»	−
	¼	über 1,21	»	+
	¼	1,21	»	0
	¼	unter 1,21	»	−
	0 bis + 25	unter 1,05	Pflanzenmembran	+
	ungewiss	»	gebrannter Thon	+
Citronsäure . .	+ 25	über 1,05	Blase	+
	+ 25	1,05	»	0
	+ 25	unter 1,05	»	−
	+ 25	» 1,05	Pflanzenmembran	+
Schwefelsäure . .	+ 10	1,093	Blase	+
	+ 10	1,054	»	−
	+ 10	1,07	»	0
	+ 4	1,274	»	−
	+ 4	1,274	Pflanzenmembran	+
	ungewiss	1,0549	gebrannter Thon	−
Schweflige Säure	+ 5	1,02	Blase	−
	+ 25	1,02	»	−
	ungewiss	1,02	Pflanzenmembran	0
	»	1,02	gebrannter Thon	−
Schwefelwasserstoffsäure . .	+ 4 bis + 25	1,00628	Blase	−
	+ 5	»	Pflanzenmembran	+
	ungewiss	ungewiss	gebrannter Thon	−
Salpetersäure . .	+ 10	1,12	Blase	+
	+ 10	1,09	»	0
	+ 10	1,08	»	−
Chlorwasserstoffsäure	+ 22	1,003	Blase	−
	+ 22	über 1,003	»	+
	+ 10	1,002	»	+
	+ 10	1,017	»	0
	+ 10	1,015	»	−

Eben so wird die Diffusion von Gummi, Zucker und anderen Lösungen abgeändert, wenn man denselben irgend eine Säure hinzusetzt.

9) Eine besondere Beachtung verdienen bei der Diffusion diejenigen Flüssigkeiten, welche keine ächte chemische Verbindungen darstellen, also alle blofsen Lösungen. Schon Jerichau hat darauf aufmerksam gemacht, dass dieselben nicht unverändert durch die Scheidewand gehen, und dies ist neuerlich durch Brücke gründlicher nachgewiesen [2]).

[1]) Balg von Colutea arborescens, oder Blattscheide von Allium porrum.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 58. S. 77.

Digitized by Google

Gewöhnlich sagt man, wenn sich z. B. Zuckerlösung auf der einen, Wasser auf der andern Seite der Scheidewand befindet, so ströme die Zuckerlösung in das Wasser und das Wasser in die Zuckerlösung. Ist aber eine verdünnte Zuckerlösung auf der einen, und eine concentrirte auf der andern Seite, so lässt man die concentrirte in die verdünnte und die verdünnte in die concentrirte strömen. Wenn nun anfangs Zuckerlösung und reines Wasser durch eine Scheidewand getrennt sind, so hat man bald zu beiden Seiten eine Zuckerlösung, diesseits eine concentrirte und jenseits eine verdünnte, und man muss also, dem Obigen gemäfs, annehmen, dass die verdünnte Lösung zu der concentrirten ströme, d. h. dass der schon einmal durch die Membran gegangene Zucker wiederum seinen Weg durch dieselbe zurücknehme. Dies ist gewiss sehr unwahrscheinlich und auch durch keine Erfahrung bewiesen. Viel wahrscheinlicher ist die Ansicht, dass die concentrirte Lösung blofs Wasser, und die verdünntere blofs Zucker aufnimmt. Vielleicht ist das der Grund, weshalb bei dergleichen Lösungen (wenigstens wenn das Lösemittel bei beiden Wasser oder überhaupt eine und dieselbe Flüssigkeit ist) die Natur der Scheidewand sich bisher als gleichgültig erwiesen hat.

Brücke hat einen Versuch angestellt, der für einen solchen Vorgang zu sprechen scheint. Er nahm einen unten mit Blase verschlossenen Cylinder und tauchte ihn leer mit der Blase in eine starke Lösung von drittel-essigsaurem Bleioxyd, so dass diese Blase ganz mit derselben getränkt ward; dann goss er eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali in den Cylinder. Es entstand nun in der Substanz der Blase sehr schnell ein Niederschlag, aber beide Flüssigkeiten blieben vollkommen klar. Als er nun, um sich zu überzeugen, dass die Blase noch durchgänglich war, die Bleilösung mit Zucker sättigte, sah er das Volum derselben mehre Tage lang fortwährend zunehmen, das der andern dagegen abnehmen, ohne dass in beiden Flüssigkeiten ein Niederschlag entstand. Hier ging also der Hauptsache nach blofs Wasser zu der Bleilösung. Nahm er jedoch denselben Cylinder aus der Bleilösung, und setzte ihn in ein Glas mit destillirtem Wasser, so dass dasselbe mit den wenigen Tropfen Bleilösung, die der Aufsenfläche des Cylinders und der Blase anhingen, eine sehr verdünnte Bleilösung bildete, so entstand in derselben sehr bald ein gelber Niederschlag.

Als ferneren Beweis, dass man nicht von Anziehung der Lösungen als solcher unter sich, sondern nur von der Anziehung zwischen dem Lösemittel und dem gelösten Körper reden könne, betrachtet Brücke einen von ihm angestellten Versuch, aus welchem hervorgeht, dass einer Flüssigkeit etwas von dem in ihr gelösten Körper durch eine andere Flüssigkeit, die denselben gleichfalls aufzulösen vermag, aber nicht mit der ersten mischbar ist, entzogen werden kann, und zwar so lange, bis beide im Gleichgewicht des Sättigungszustandes sind, d. h. bis beide von den Mengen des Körpers, welche sie bei derselben Temperatur aufzulösen im Stande sind, gleiche Bruchtheile enthalten.

Er übergoss nämlich Wasser mit Aether und schüttelte das Gemenge tüchtig. Man erhält dadurch zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten, von denen die obere, nach Berzelius, aus 36 Gew.-Th. Aether und 1 Gewichtsth. Wasser, die untere aber aus 9 Gewichtsth. Aether und 1 Gewichtsth. Wasser besteht. Als nun die untere Flüs-

sigkeit mit Quecksilberchlorid gesättigt, und darauf mit der obern übergossen wurde, fand sich nach einigen Tagen, dass jener, der untern, eine beträchtliche Menge Quecksilberchlorid durch die obere entzogen war.

Hierauf nahm er drei Flaschen. In der ersten goss er auf einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid eine unbestimmte Menge Aether und Wasser; in der zweiten setzte er zu einer ätherischen Lösung dieses Chlorids Wasser, und in der dritten zu einer wässerigen Lösung desselben Aether hinzu. Nachdem er sie nun gehörig durchgeschüttelt, hatte er sechs Flüssigkeiten, wovon die oberen respective mit A_1, A_2, A_3, die unteren mit B_1, B_2, B_3 bezeichnet seyn mögen. Eine Untersuchung zeigte nun, dass in gleichen Volumen von ihnen das Verhältniss des gelösten Quecksilbers folgendes war, in

$$A_1 : B_1 = 3{,}481 : 1 \; ; \quad A_2 : B_2 = 3{,}140 : 1 \; ; \quad A_3 : B_3 = 3{,}414 : 1.$$

Ein ähnlicher Versuch mit Kleesäure ergab:

$$A_1 : B_1 = 1 : 6{,}750 \; ; \quad A_2 : B_2 = 1 : 6{,}754 \; ; \quad A_3 : B_3 = 1 : 7{,}456.$$

Es ist zu wünschen, dass Versuche, in diesem Sinne angestellt, weiter fortgesetzt werden mögen, da sie dazu beitragen können, über die bei weitem noch nicht aufgeklärten Erscheinungen der Diffusion von Flüssigkeiten ein helleres Licht zu verbreiten.

10) Ein ganz eigner Fall von Diffusion ist der i. J. 1816 von Porret entdeckte[1]). Als derselbe nämlich in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs, welches durch Blase oder durch Papier (das mit Eiweifs bestrichen und darauf in heifses Wasser getaucht worden) der Quere nach in zwei Zellen getheilt war, die Pole einer kräftigen Volta'schen Batterie tauchte, solchergestalt, dass sie die Scheidewand zwischen sich fassten, sah er nach einiger Zeit in der negativen Zelle, d. h. in der, wo sich an dem Pole Wasserstoffgas entband, das Niveau des Wassers bedeutend über das in der positiven Zelle gestiegen. Diese Erscheinung, die Dutrochet lange Zeit als Beweis des elektrischen Ursprungs der gewöhnlichen Diffusion gedient hat, ist späterhin mehrfach der Gegenstand der Untersuchung gewesen, von Becquerel, Delarive und Daniell, ohne dass man sagen kann, sie sey völlig aufgeklärt. Aus Daniell's Versuchen, welche, da sie mit sehr kräftigen Batterien angestellt wurden, die Erscheinung besonders auffallend zeigten, geht hervor, was man lange bestritt, dass dieselbe auch bei den bestleitenden Salzlösungen eintritt, doch immer schwieriger als bei blofsem Wasser. Auch Daniell ist übrigens der Meinung, dass diese Erscheinung nichts mit der eigentlichen Diffusion zu thun habe[2]). *P.*

Digeriren heifst diejenige Operation, wenn ein Körper der Einwirkung einer Flüssigkeit bei einer Temperatur von ungefähr 40° ausgesetzt wird. *Sl.*

Digestivsalz syn. mit Chlorkalium.

Digestor. Eine Vorrichtung, um die Einwirkung von Lösungsmitteln auf beliebige Stoffe längere Zeit durch eine gleichförmige Temperatur zu unterstützen, deren Grad von der Natur der Gegenstände

---

[1]) Ann. of Philosophy. T. VIII. p. 74. (Auch Pogg. Ann. Bd. 12. S. 618.)

[2]) Poggend. Ann. Ergänzungsband. S. 369. — Siehe auch Faraday in Pogg. Ann. Bd. 48. S. 529.

Digitized by Google

abhängig ist. Das Sandbad, Wasserbad u. s. w. werden in dieser Eigenschaft benutzt. In Laboratorien vertritt die Stelle des Digestors gewöhnlich ein viereckiger Kasten von starkem Eisenblech, der drei Finger hoch mit gesiebtem Sand erfüllt ist und durch ein Rostfeuer geheizt wird (vergl. Bad). *S.*

Digitalin. Von Lancelot aus der *Digitalis purpurea*, Fingerhut, dargestellt. Man erhält es nach ihm, wenn man das wässrige Extract eindampft, mit absolutem Alkohol behandelt, von dem klaren Auszuge den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst, und so lange verdünnte Salzsäure zufügt, als ein gelber Niederschlag dadurch entsteht. Dieser wird in Alkohol gelöst und mit Blutkohle entfärbt. Der freiwilligen Verdunstung überlassen soll das Digitalin als glänzende, krystallinisch körnige Masse sich absetzen, welche alkalisch reagirt durch Säuren gelöst, von Wasser aber daraus niedergeschlagen werde; mit concentrirter Schwefelsäure färbe es sich erst rosenroth, dann olivengrün (Lancelot in *Ann. d. Pharm. XII.* 251). Auf ähnliche Weise will es Radig erhalten haben, Trommsdorff aber, der auf mehrere verschiedene Arten versuchte, diesen eigenthümlichen Pflanzenstoff, respective Alkaloid, aus dem Fingerhutkraute darzustellen, konnte nur einen widrig bitter schmeckenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Stoff erhalten, der beim Verdunsten keine Spur von Krystallisation zeigte, den er aber keinesweges für ein Alkaloid, sondern für einen sauren, an der Luft sich verändernden Extraktivstoff hält (*Ann. d. Pharm. XXIV. S.* 240 und *Arch. d. Pharm. X. S.* 113). Aeltere Untersuchungen hierüber können füglich unerwähnt bleiben und wir müssen von neueren genügenden Aufschluss zu erhalten erwarten. *V.*

Digitalis purpurea, Fingerhut, zu der Familie der Scrophularineen gehörig. Das Kraut dieser Pflanze wird in der Medicin häufig angewandt als das zuverlässigste der bekannten Diuretica und wegen seiner verlangsamenden Wirkung auf die Blutcirculation. Die Blätter sind von vielen untersucht worden. Radig wollte darin drei eigenthümliche Stoffe unterschieden haben; das Digitalin (s. dort), das Pikrin durch Schütteln des wässrigen Auszuges mit Aether zu erhalten und das Skaptin, einen scharfen Extractivstoff, der bei der vorher angedeuteten Operation in Wasser zurückbleibt. Andere fanden keinen dieser Bestandtheile. Welding will Gallussäure und flüchtiges Oel darin bemerkt haben (*Journ. de chim. méd. Sept.* 1834 und *Ann. der Pharm. Bd. XIII. S.* 212). Alle diese Angaben sind schwankend und lassen viel zu wünschen übrig. *V.*

Dillöl, *Oleum Anethi*, wird erhalten durch Destillation der Dillsaamen (von *Anethum s. Apium graveolens*, Familie der Umbelliferen). Blassgelbes, sehr durchdringend riechendes Oel, von süfslich brennendem Geschmack, 0,881 specif. Gew. Es ist in Alkohol und Aether leicht und nur sehr schwer in Wasser löslich, wovon 1500 Thle. nur 1 Thl. Oel lösen. *V.*

Dimorphie, fälschlich Dimorphismus (von δίς, zweifach, μορφη Gestalt), die Eigenschaft gewisser Substanzen, in zwei nicht auf einander zurückführbaren Krystallformen vorzukommen. — Um dies recht zu verstehen, muss man wissen, dass, obgleich die meisten krystallisirbaren Substanzen in mehr als einer Gestalt auftreten, einige sogar in sehr vie-

len, dennoch alle diese Gestalten gewöhnlich einen solchen geometrischen Zusammenhang besitzen, dass sie ohne Zwang sämmtlich aus einer einzigen einfachen Gestalt abgeleitet werden können, welche man eben deshalb Primitivform, Grund-, Kern-, Stammform oder Grundgestalt genannt hat. Das Unterscheidende der dimorphen Substanzen besteht nun darin, dass ihre verschiedenen Gestalten sich nicht auf eine einzige Grundgestalt zurückführen lassen, sondern dass man für sie zwei solche primitive Formen anzunehmen genöthigt ist. In der Regel gehören diese beiden Grundformen auch zwei verschiedenen Krystallsystemen an, so dass man, wenn man hier bei den allgemeinen Verhältnissen stehen bleiben will, nur diese Systeme zu kennen braucht.

Die dimorphen Substanzen finden sich sowohl unter den natürlich vorkommenden, als unter den im Laboratorium dargestellten, sind aber doch im Ganzen nicht häufig. Die nachfolgende Tafel enthält eine möglich vollständige Liste der bisher bekannten, mit Angabe der Kystallsysteme, denen ihre beiden Grundgestalten beizuzählen sind. Diese Systeme sind darin kurz durch römische Ziffern bezeichnet, und zwar in nachstehender Weise:

Namen der Krystallsysteme[1]).

Bezeichnung.	nach Weifs.	nach Mohs.	nach Naumann.
I.	das reguläre	das tessulare	das tesserale
II.	» zwei- und einaxige (früher: viergliedrige)	» pyramidale	» tetragonale
III.	» ein- und einaxige (sonst: zwei- und zweigliedrige)	» orthotype (sonst: prismatische)	» rhombische
IV.	» zwei- und eingliedrige	» hemiorthotype (ehemals: hemiprismatische)	» monoklinoëdrische
V.		» hemianorthotype	» diklinoëdrische
VI.	» ein- und eingliedrige	» anorthotype (früher: tetartoprismatische)	» triklinoëdrische
VII.	» drei- und einaxige (ehemals: rhomboëdrische)	» rhomboëdrische	» hexagonale

Im Uebrigen wird die Tafel keiner Erläuterung bedürfen.

[1]) Die Systeme V. und VI. wurden nur der Vollständigkeit wegen mit aufgezählt; aus ihnen sind bis jetzt keine dimorphen Substanzen bekannt.

Digitized by Google

Dimorphe Substanzen.	Symbol oder Formel.	Krystall-system.	Vorkommen oder Darstellungsweise.	Beobachter.
I. Einfache Körper.				
1. Schwefel . . .	S	III.	Gediegen und aus Lösung in CS_2	Mitscherlich, Ann. de chim. et phys. XXIV. 264.
		IV.	Geschmolz. u. bei 111° C. erstarrend	
2. Kohle	C	I.	Als Diamant	
		VII.	» Graphit	
II. Binäre Verbindung .				
3. Kupferoxydul . .	Cu_2O	I.	» Rothkupfererz	
		VII.	» Kupferblüthe	Suckow, Pogg. Ann. XXXIV. 528.
4. Kupfersulfuret . .	Cu_2S	VII.	» Kupferglanz	Mitscherlich
		I.	Durch Schmelzung	
5. Silbersulfuret . .	AgS	I.	Als Silberglanz	
		VII.	Im Silberkupferglanz von Rudelstadt	Sander, Pogg. Ann. XL. 313
6. Mangansulfuret .	MnS	I.	Als Kobellit	
		VII.	Aus Mexico?	Del Rio, Sillim. T. XXX. 386
7. Eisenbisulfuret. .	FeS_2	I.	Als Schwefelkies (Eisenkies)	
		III.	» Speer(Haar)kies	
8. Quecksilberjodid .	HgJ_2	II.	Aus Lösung in KJ. Roth	Mitscherl., Pogg. Ann. XXVIII. 116
		III.	Durch Erhitz. d. vorigen. Gelb	
9. Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	III.	Aus Lösung in Alkohol	Mitscherlich dto. dto.
		III.	Durch Sublimation	
10. Arsenige Säure .	As_2O_3	I.	Gediegen und durch Sublimat	H. Rose, Pogg. Ann. XXXV. 481
		III.	Glasartige	Wöhler, Pogg. Ann. XXVI. 177
11. Antimonoxyd . .	Sb_2O_3	III.	Als Weifsspiefsglanzerz	
		I.	Durch Sublimation	Wöhler, do. XXVI. 180. XXVII. 698

Digitized by Google

12. Kohlensaurer Kalk	$CaO . CO_2$	VII.	Als Kalkspath	G. Rose, Pogg. Ann. XLII. 353
		III.	» Arragonit	
13. Kohlens. Bittererde	$MgO . CO_2$	VII.	» Bitterspath	
		III.	Aus Lösung in kohlensaurem Wasser	G. Rose, Pogg. Ann. XLII. 366
14. Kohlens. Eisenoxydul	$FeO . CO_2$	VII.	Als Spatheisenstein	
		III.	» Junckerit	Dufrénoy, Pogg. A. XXXIV. 661. 665
15. Kohlens. Bleioxyd.	$PbO . CO_2$	VII.	Im Plumbocalcit	Johnston, Pogg. Ann. XXV. 312
		III.	Als Weifsbleierz	
16. Salpeters. Kali . .	$KO . NO_5$	VII.	Durch Abdampfen in kleine Mengen	Frankenheim, Pogg. Ann. XL. 447
		III.	Gewöhnliche Form	
17. Schwefels. Kali .	$KaO . SO_3$	III.	Gewöhnliche Form	
		VII.	Bei Raffination des Kelps	Mitscherlich, Pogg. Ann. LVIII. 468
18. Doppeltschwefels. Kali	$KO . 2\,SO_3 . H_2O$	III.	Durch Abdampfung	Mitscherlich
		IV.	Durch Schmelzung	
19. Chromsaures Bleioxyd	$PbO . CrO_3$	IV.	Als Rothbleierz	
		II.od.III.	» » vom Bannat	Johnston, Phil. Mag. XII. 387
20. Wasserhaltiges schwefelsaures Nickeloxyd	$NiO . SO_3 . 7\,H_2O$	III.	Durch Abdampf. in gew. Temperat.	Mitscherl. Pogg. A. X. 338. XII. 144
		II.	Durch Krystls. aus warm. od. saur. Lös. od. dur. Leg. des vorig. in Sonnensch.	
21. Wasserhaltiges selensaures Zinkoxyd	$ZnO . SeO_3 . 7\,H_2O$	III.	Wie beim ersten Nickelsalz	Mitscherl. Pogg. X. 338
		II.	Wie beim zweiten Nickelsalz	
22. Granat / Vesuvian . . .	$\dot{Ca}_3\ddot{Si} . (\ddot{Al}_2, \ddot{Fe}_2)\ddot{Si}$	I.		Magnus, P. A. XXI. 50. XXII. 391
		II.		
23. Baryto-Calcit . .	$CaO . CO_2 + BaO . CO_2$	IV.	Zu Alston Moor	Johnston, Pogg. Ann. XXXIV. 668.
		III.	» Fallowfield, in Northumberland	

Dimorphie.

Bei aufmerksamer Betrachtung dieser Tafel wird hervorleuchten, dass die dimorphen Substanzen in gewisse Gruppen zerfallen, die dadurch bezeichnet sind, dass die Glieder derselben mit ihren beiden Gestalten zu zwei gleichen Krystallsystemen gehören. So gehören Kupferoxydul, Kupfersulfuret, Silbersulfuret und Mangansulfuret mit der einen Gestalt zum Systeme I, mit der andern zu Systeme VII; die arsenige Säure und das Antimonoxyd mit der einen zum Systeme I, mit der andern zum Systeme III; die Salze No. 12 bis 17 mit der einen zum Systeme VII, mit der andern zum Systeme III; u. s. w. Da nun überdies bei diesen Gruppen die zu einem und demselben Krystallsysteme gehörenden Grundgestalten meistens auch gleich oder so nahe gleich sind, um als isomorph angesehen werden zu können, so nennt man die Glieder derselben isodimorphe Substanzen. Dimorphe Substanzen aus zwei verschiedenen Gruppen können zwar auch in der einen ihrer Gestalten mit einander isomorph seyn, sind es aber natürlich nicht in der andern.

Bei einigen der in der Tafel aufgeführten Substanzen ist die Dimorphie nicht geradezu beobachtet, sondern der Analogie nach gefolgert. Findet sich nämlich eine solche Substanz A vereint mit einer andern B zu einer chemischen Verbindung C, welche, wie der Bestandtheil B, die Gestalt P besitzt, so schliefst man, auf den Grund einiger analogen Erfahrungen, dass auch A unter geeigneten Umständen für sich die Gestalt P des Bestandtheils B und der Verbindung C anzunehmen im Stande sey.

Auf diese Weise ist dem Schwefelsilber, welches man für sich, als Silberglanz, nur in einer zum Systeme I gehörigen Form kennt, die zweite, zum System VII gehörige Gestalt zugesprochen, weil der Silberkupferglanz ($Cu_2 S + AgS$), in welchem es verbunden mit Schwefelkupfer vorkommt, diese Gestalt besitzt, so gut wie das Schwefelkupfer als Kupferglanz.

Ebenso erkennt man für das kohlensaure Bleierz, obwohl es als Weifsbleierz dem Systeme III angehört, die Möglichkeit, nach dem Systeme VII zu krystallisiren, weil es im Plumbo-Calcit vorkommt, und dieser sowohl wie sein zweiter Bestandtheil, der kohlensaure Kalk, eine Form des Systems VII besitzt.

Aus demselben Grunde könnte der kohlensaure Baryt, der für sich, als Witherit, nur in einer dem Systeme III angehörigen Form bekannt ist, für eine dimorphe Substanz angesehen werden, da eine der Abarten des Baryto-Calcits (die von Alston-Moor) worin er mit kohlensauren Kalk enthalten ist, eine Gestalt des Systemes IV besitzt, — falls nämlich der kohlensaure Kalk für sich auch diese Gestalt anzunehmen im Stande wäre. Johnston hält dies für möglich; nach ihm wäre also der kohlensaure Kalk eine trimorphe Substanz, die als Kalkspath dem Systeme VII, als Arragonit dem Systeme III und als Bestandtheil des Baryto-Calcits von Alston-Moor dem Systeme IV angehörte [1]). Dieser etwas lockere Schluss bedarf indess noch einer Bestätigung; denn wenn es auch, den bisherigen Erfahrungen nach, zugegeben werden kann, dass A in einer Verbindung $A + B$ gleiche Form mit dieser habe, sobald auch B dieselbe besitzt, so ist doch noch keineswegs erwiesen, dass allemal A und B dieselbe Form wie $A + B$ besitzen müssen; im Gegentheil wissen wir, dass sobald die Formen, die A und B für sich anzunehmen

[1]) Poggend. Ann. Bd. XXXIV. S. 671.

Digitized by Google

vermögen, verschieden sind, zwischen ihnen und der Form der Verbindung $A+B$ bisher noch kein allgemeines Gesetz aufgefunden ist.

In den bisher betrachteten Fällen von Dimorphie gehörten die beiden Gestalten immer zwei verschiedenen Krystallsystemen an. Beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse kann man die Möglichkeit des Gegentheils nicht bestreiten, und wirklich scheint es einige Fälle davon zu geben. So haben die Mineralogen den Anatas und den Rutil, welche beide, so viel wir wissen, wesentlich nichts als Titansäure enthalten, ihrer Krystallform nach zwar immer zum Systeme II gezählt, jedoch für den einen stets eine andere Grundform als für den andern angenommen. Das Quecksilberchlorid bietet einen ähnlichen Fall dar. Nach Mitscherlich ist die Grundform des aus Alkohol angeschossenen ein gerades rhombisches Prisma, die des sublimirten ein Rectangulär-Octaëder. Beide Gestalten gehören zum Systeme III und lassen sich überdies, was natürlich nicht von allen Grundformen eines und desselben Systemes (mit Ausnahme des regulären) gilt, auf einander zurückführen; allein dennoch betrachtet Mitscherlich sie als verschieden, weil die Ausbildung der secundären Flächen an den auf beiden Wegen erhaltenen Krystallen beständig von einander abweicht. Nach einer älteren und wenigstens bis jetzt nicht widerrufenen Angabe desselben Chemikers [1]) soll auch das doppelt-phosphorsaure Natron ($NaO.P_2O_5\ 4H_4O$) in zwei nicht auf einander zurückführbaren und doch beide dem Systeme III angehörigen Formen krystallisiren. Die weitere Aufhellung dieses Punktes muss ferneren Beobachtungen überlassen bleiben.

Die Dimorphie ist in der Regel mit einer und zuweilen sehr auffallenden Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften verknüpft. So ist die Kohle, als Diamant, äufserst hart, farblos, durchsichtig, ein Nichtleiter der Elektricität und vom specifisch. Gewicht 3,5 bis 3,55, dagegen als Graphit abfärbend, schwarz, undurchsichtig, ein Leiter der Elektricität und von dem specif. Gewicht 2,09 bis 2,33. Auch das chemische Verhalten ist manchmal abweichend, wie namentlich die Löslichkeit bei beiden Arten von arseniger Säure. Man könnte hienach die Dimorphie als einen besonderen Fall von Isomerie betrachten. Indess sind die Fälle von Isomerie weit häufiger als die von Dimorphie, und man hat sie selbst bei Substanzen, die, wie der Schwefel, zugleich isomer und dimorph sind, noch nicht mit der Dimorphie in einigen Zusammenhang bringen können.

Ebenso wenig weifs man etwas Gewisses über die Ursache der Dimorphie (namentlich bei den einfachen Körpern), obwohl, wie aus der Tafel hervorgeht, einige der Umstände, unter denen verschiedene Körper in zweierlei Krystallformen anschiefsen, ziemlich wohl ermittelt sind. Früher war man der Meinung, dass Substanzen, die man in geringen Quantitäten gewissen Mineralien beigemengt fand, für die Zusammensetzung dieser wesentlich seyen, und man schrieb es ihnen zu, wenn solche Mineralien von ihrer gewöhnlichen Form abwichen. So leitete man lange Zeit die Form des Arragonits von der durch Stromeyer darin aufgefundenen höchst geringen Menge an kohlensaurem Strontian ab, und beruhigte sich dabei, bis durch Mitscherlich i. J. 1823 am Schwefel die Zweifachheit seiner Form nachgewiesen und somit die Dimorphie festgestellt ward. Wenn übrigens auch solche geringe Beimen-

[1]) Ann. de chim. et de phys. (1822) T. XIX. p. 422.

gungen für die Zusammensetzung der Hauptsubstanz als unwesentlich betrachtet werden müssen, so könnte es doch wohl seyn, dass sie als Reste eines früheren Lösemittels nicht ohne Bedeutung für die Krystallform sind, denn allen Erfahrungen nach, hat aufser der Temperatur, die Natur des Lösemittels, aus welchem ein Körper anschiefst, den vorwaltendsten Einfluss auf dessen Krystallgestalt. *P.*

Dinte, *encre, ink.* a) Schwarze, zum Schreiben. Das Färbende unserer gewöhnlichen Schreibdinte wird hervorgebracht am gewöhnlichsten durch Mischen einer Infusion oder Abkochung von Galläpfeln mit Eisenvitriol. Die leichte Veränderlichkeit der Gerbsäure, ihre Umwandlung in Gallussäure beim Stehenbleiben an der Luft einerseits, und das Uebergehen der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze anderseits machen es nothwendig, dass die Dinte nicht ein einfaches Salz, sondern ein Gemisch von gerbsaurem Eisenoxydul und Oxydsalz mit gallussaurem Eisenoxydul und Oxydsalz sey. Die kurze Betrachtung, dass sowohl das gerbsaure als gallussaure Eisenoxydul nicht dunkel gefärbt ist, und dass sie erst bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft tiefblau werden, dass ferner der schwarze Niederschlag, welchen Gallussäure mit Eisenoxydsalzen hervorbringt, viel reichlicher erfolgt als der mit Gerbsäure, und überdies die Praxis, rechtfertigen das Verfahren, entweder die Galläpfelinfusion für sich einige Zeit stehen zu lassen, oder die Mischung in gelinder Wärme dem Zutritt der Luft vor dem Gebrauch auszusetzen. Nächst den genannten Ingredienzien wird oft Blauholzabsud zugesetzt, welcher durch seinen Farbstoff sowohl als durch die Gerbsäure wirksam ist.

Damit ein gröfserer Theil von den niedergeschlagenen schwarzblauen Verbindungen suspendirt bleiben könne, wird die Flüssigkeit mit arabischem Gummi verdickt, wodurch sie die Eigenschaft, beim Schreiben nicht zu fliefsen, und die Schrift etwas Glanz erhält.

Endlich werden oft, um dem Schimmeln der Dinte vorzubeugen, mehrerlei Mittel, z. B. ätherische Oele, kleingestofsene Gewürznelken oder, was der möglichen nachtheiligen Folgen wegen nicht zu empfehlen ist, etwas Quecksilbersublimat zugegeben.

Kaum enthält eine Sorte der gewöhnlichen Dinte andere Zusätze; der Vorschriften aber, Dinte zu bereiten, sind sehr viele.

Geiseler empfiehlt 1 Pfund Galläpfel, 10 Unzen Eisenvitriol, 3 Unzen arabisches Gummi grobgestofsen, mit 1 Quart preufs. [1]) Essig und 7 Quart Wasser zu übergiefsen; nach 8 bis 14 Tagen und öfterm Umrühren ist die Dinte fertig.

Reid giebt an [2]): 1 Pfund Galläpfel, $6\frac{1}{8}$ Loth Eisenvitriol, eben so viel Gummi und 3 Quart Wasser; man kocht mit $1\frac{1}{2}$ Quart Wasser die Galläpfel aus, dampft auf 1 Quart ein, wiederholt den Process mit dem ausgekochten Rückstand und löst in den 2 Quart Abkochung die anderen Ingredienzien auf. Oder man lässt die Abkochung 10 Tage an der Luft stehen, setzt zu 1 Quart derselben $1\frac{1}{2}$ Quart Wasser hinzu und löst darin $17\frac{1}{2}$ Loth Eisenvitriol und Gummi auf.

b) Unzerstörbare. Weil durch Chlor die mit gewöhnlicher Dinte hervorgebrachten Schriftzüge gebleicht werden können, hat man mehrere Mittel ersonnen, um dies unmöglich zu machen; als die haupt-

[1]) 77,3 Quart. preufs. = 100 Litres. [2]) Schubarth, techn. Chemie.

Digitized by Google

sächlichsten sind feinste Kohle, Tusche und gewisse Manganoxydulsalze als Zusätze zur gewöhnlichen Dinte anzusehen.

Tusche mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin sie emulsionsartig aufquillt, liefert zwar eine Flüssigkeit, mit welcher man schreiben kann, allein neben manchen anderen üblen Eigenschaften kann sie in der jetzigen an Stahlfedern gewöhnten Zeit nicht gebraucht werden, dagegen folgende Vorschrift ein allerwärts gelobtes Product liefern soll[1]).

2 Pfund Galläpfel (schwere, schwarze) werden mit 4 Quart Wasser eingekocht bis zu 1 Quart Flüssigkeit, 12 Loth Eisenvitriol zugesetzt, nochmals aufgekocht und durch ein leinen Tuch filtrirt. 1 Loth chinesische Tusche wird mit etwas von dem obigen Filtrat und 1 Loth aufgelöstem Chlormangan übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, alsdann fein zerrieben der Tinte zugesetzt. Zuletzt werden einige Tropfen Gewürznelkenöl in etwas Essigsäure gelöst und gleichfalls beigemischt. Es ist hierbei kein Gummi nöthig, die Flüssigkeit ist dick genug, um die Tusche in Suspension zu erhalten.

c) Rothe. Eine rothe Dinte vom schönsten Feuer wird erhalten durch Auflösen von Carmin in Aetzammoniak. Dr. Böttcher giebt die Vorschrift: 12 Gran ächter Carmin werden mit 6 Loth starker Ammoniakflüssigkeit übergossen, erwärmt und 18 Gran arabisches Gummi zugesetzt. Diese Dinte kommt etwas theuer, namentlich da ächter Carmin sehr schwer zu erhalten ist und die meisten Sorten mit Zinnober, der in Ammoniak ungelöst bleibt, versetzt sind, auch muss dieselbe immer verschlossen gehalten werden, weil sonst das Ammoniak sich verflüchtigen würde.

Aus Cochenille fertigt man eine gute rothe Dinte nach folgender Vorschrift: 2 Loth Cochenille werden fein gerieben mit 1 Quentchen Oxalsäure und 6 Loth Wasser gekocht, der Absud mit $\frac{1}{4}$ Quentchen Alaun versetzt, ruhig absetzen gelassen, und die klare Flüssigkeit abgegossen und benützt.

Wohlfeilere Sorten rother Dinte werden mit Rothholz und zwar, wie angegeben wird, am besten mit St. Marthaholz gemacht.

Man schreibt vor: $1\frac{1}{2}$ Unzen dieses Holzes mit 6 Unzen Wasser gekocht, 4 Scrupel Salzsäure, 2 Drachmen arabischen Gummi und 5 Gran Zinnsalz zugesetzt. Diese Dinte möchte indessen Papier, und jedenfalls Stahlfedern stark angreifen.

Eine andere Vorschrift: 4 Unzen Fernambukholz werden mit 1 Unze Alaun und 1 Unze gereinigtem Weinstein und 36 Unzen Wasser gekocht, durch Leinwand colirt und auf 16 Unzen eingedampft, nun Lösung von kohlensaurem Kali (gereinigte Potasche) zugesetzt, bis die Farbe die gewünschte ist.

d) Blaue. Als die beste blaue Dinte darf die Auflösung von Pariserblau in Kleesäure angesehen werden, sie ist die schönste, und jetzt fast allein im Gebrauche. Auf eine solche blaue Dinte wurde zuerst von Stephen und Nash in London ein Patent genommen. Karmarsch beschäftigte sich mit diesem Gegenstand und fand, dass man Pariserblau, und nicht gewöhnliches Berlinerblau nehmen müsse, und dass dessen Auflöslichkeit in Oxalsäure bedeutend erhöht werde durch vorhergegangene Digestion in Salzsäure oder Schwefelsäure und Wiederauswaschen dieser Säuren.

---

[1]) Polytech. Archiv. 1841. S. 243.

Digitized by Google

Als ein sehr gutes Verhältniss des mit Salzsäure behandelten ausgewaschenen noch feuchten Pariserblaus zum Wasser und der Kleesäure wird angegeben: 30 Gewichtstheile Pariserblau des Handels, 4 krystallisirte Kleesäure und 1000 Wasser. Diese Lösung lässt sich ohne Rückstand filtriren und beliebig concentriren, ohne dass das Blau daraus niederfällt, deshalb ist auch Zusatz von Gummi dazu nicht nöthig, da sie im concentrirten Zustande leicht aus der Feder geht, nicht fliefst und rasch trocknet.

e) Grüne. Als die beste, weder Papier noch Stahlfedern angreifende Masse wird von Leykauf empfohlen die ölartige, bei gröfserer Consistenz syrupdicke Flüssigkeit, die man erhält, wenn Weingeist mit einer concentrirten Auflösung von doppeltchromsaurem Kali unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt wird. Es bildet sich durch die reducirende Wirkung des Weingeistes auf die Chromsäure: Chromoxyd und dies verbindet sich bekanntlich mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali zu Chromalaun. Ist die Flüssigkeit lange erhitzt worden, so erhält man aus der Auflösung beim Abdampfen keine Krystalle von Chromalaun, sondern eine unkrystallisirbare syrupartige Masse, und diese soll angewandt werden. Dieselbe kann auch als Zusatz zu Firniss dienen, wodurch man eine schöne grüne Oelanstrichfarbe erhält.

f) Sympathetische. Man versteht darunter Mischungen, welche die Eigenschaft haben, dass die damit gemachten Schriftzüge erst unter gewissen Umständen hervortreten, wie z. B. beim Erwärmen des Papiers. Verschiedene Kobaltsalze, Chlorkobalt oder essigsaures Kobaltoxyd mit Kochsalz gemischt, sind im verdünnten Zustande so blassroth, dass die damit hervorgebrachte Schrift auf dem Papier fast nicht sichtbar ist, wird dasselbe aber erwärmt, so verliert das Salz Wasser und die Schrift tritt mit blauer Farbe hervor und verschwindet wieder, wenn sie in feuchter Luft liegen bleibt, durch Wiederaufnahme von Wasser.

g) Zeichendinte für Wäsche. Der wirksame Bestandtheil der gewöhnlich feilgebotenen Zeichendinte ist eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Das gewöhnliche Verfahren beim Zeichnen ist folgendes: Die zu bezeichnende Stelle wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bestrichen, nach dem Trocknen desselben wird mit der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welcher etwas arabisches Gummi zugesetzt worden, geschrieben und das Zeug wo möglich in das Sonnenlicht gelegt. Das durch das Alkali gefällte Silberoxyd wird auf der Faser unter dem Einfluss des Lichtes sehr leicht zu fein vertheiltem schwarzen metallischen Silber reducirt.

Die Vorbereitungsflüssigkeit, kohlensaures Natron, oder das Mittel, welches oft im Verkauf vorkommt, kohlensaures Natron mit Ochsengalle und arabischem Gummi versetzt, ist nicht durchaus nöthig. Stärkekleister mit ein wenig Leim auf die zur Bezeichnung bestimmte Stelle aufgestrichen und getrocknet, reicht hin, um der Dinte die Eigenschaft des Zerfliefsens zu nehmen, und das Schwarzwerden und Haftenbleiben wird durch den Einfluss des Lichtes allein schon bewirkt.

1 Loth Höllenstein in 5 Loth destillirtem Wasser gelöst, mit etwa 1 Loth arab. Gummi versetzt, dem Ganzen ein wenig recht fein geriebene chinesische Tusche zugesetzt, ist eine recht gute Vorschrift für solche Zeichendinte. Eine viel wohlfeilere Zeichendinte für die Wäsche der Lazarethe ist jüngsthin bekannt geworden. 1 Drachme Indigo in ½ Unze nordhäuser Schwefelsäure gelöst, 8 Unzen Wasser zugesetzt,

Eisenfeile so lange zugegeben, bis die Säure abgestumpft ist, und die Flüssigkeit abgegossen. Dieser Auflösung wird die Abkochung von 4 Unzen Galläpfeln und 2 Unzen Campecheholz in ½ Mafs Wasser zugemischt. 1 Unze arabischen Gummis und ½ Unze Zucker werden in dieser Flüssigkeit gelöst, und wenn sie nicht tiefschwarz genug ist, kann etwas Eisenvitriol zugesetzt werden.

h) Copirdinte. Eine früher nur aus England eingeführte, theure, schwarze Dintenmasse, die zum Uebertragen des auf ein Blatt Niedergeschriebenen auf ein anderes Blatt mittelst einer Presse dient. Dr. Kaiser bedient sich, um eine solche Dinte herzustellen, folgenden Verfahrens. Gute, schwarze Dinte wird stark mit Gummi versetzt und davon 2 Raumtheile mit einem Raumtheil kalter Indigküpe vermischt. Letztere wird erhalten, wenn 1 Gewichtstheil sehr feingeriebenen Indigos mit 3 Gewichtstheilen gebrannten zerfallnen Kalks abgerieben, mit 150 Gewichtstheilen Wasser gemischt und mit 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol versetzt, endlich wohlbedeckt einige Zeit in der Wärme stehen gelassen wird. Die Abdrücke der mit dieser Mischung geschriebenen Briefe sollen sehr gut gelingen und ziemlich bald trocknen.

Man soll auch durch Lösen von 1 Thl. Kandiszucker in 3 Theilen guter, schwarzer Dinte eine gute Copirdinte erhalten können.

i) Braconnot's-Dinte zur Hervorbringung der Pflanzenetiquetten auf Zinkblech. Die von Dr. Böttcher abgeänderte Vorschrift für diese Dinte ist: gleiche Theile essigsaures Kupferoxyd und Salmiak werden in zureichender Menge destillirten Wassers gelöst, filtrirt und mit der Flüssigkeit auf blank gescheuertes Zinkblech geschrieben. Die Züge werden bald tiefschwarz und sehr fest haftend.

k) Dinte zum Bezeichnen kupferner und silberner Geräthe. Schwefelantimon mit starker Kalilauge gekocht, zum Erkalten stehen gelassen, vom abgeschiedenen Kermes abfiltrirt, ist eine zum genannten Zweck ganz taugliche Flüssigkeit. Namentlich Kupfer und Silber werden von der Flüssigkeit beim Schreiben damit angegriffen und die schwarzen Schriftzüge haften sehr fest. Eisen erfährt nicht die gleiche Einwirkung, daher zum Schreiben recht gut Stahlfedern gebraucht werden können. Die damit hervorgebrachten Züge auf Zinn, Blei, Zink haften nicht gut.

l) Lithographische Dinte. Zur erhabenen Manier des Steindrucks bedient man sich meist der lithographischen Dinte (die Kreidemanier siehe bei lithogr. Kreide), einer fettig-harzigen Masse, welche auf den Stein aufgetragen, die damit beschriebenen Stellen beim nachfolgenden Aetzen vor dem Angreifen der Säure schützt, und Erhabenheiten bildet, welche die Schwärze (s. Druckerschwärze) annehmen, während die nicht bezeichneten Stellen sie nicht annehmen, weil sie tiefer liegen und mit Gummiwasser getränkt sind.

Vorschriften zu einer solchen lithographischen Dinte, die, wie Tusche, mit Wasser angerieben eine Emulsion bilden muss, sind: Wachs 16, Schellack 12, Mastix 8, reiner Talg 6, harte Talgseife 6; Rufs 4, venetian. Therpentin 1 Theil.

Oder: 3½ Unschlitt, 6 weifses Wachs, 6 Seife, 4½ Schellack, 3 Mastix, 1 Butter, ½ Federharz in Lavendelöl gelöst, 2½ Rufs. Man mengt fein geschabt oder gestofsen die festen Bestandtheile dieser Dintencomposition zuerst, bringt sie zum Schmelzen, setzt die Caoutschuklösung zu und rührt während des Erwärmens um. Man zündet die

Masse an, lässt sie etwa 2 Minuten lang brennen und löscht sie dann durch Auflegen eines Deckels aus. Ist sie ausgegossen, so wird sie mit dem Rufs auf dem Farbereibstein zusammengerieben, auf's neue geschmolzen und durcheinandergerührt, jetzt ausgegossen und zum Erkalten stehen gelassen. Sie muss vor Staub geschützt, aufbewahrt werden. Dies ist die lithographische Tusche, welche der Lithograph Berndt in Berlin anwendet, um hochgeätzte Zeichnungen in Stein hervorzubringen, von welchen man Metallabgüsse machen kann. (Nach einer vom gewöhnlichen Verfahren etwas abgeänderten Aetzmethode werden die vertieften Stellen hervorgebracht, und vor dem Eingiefsen der Stereotypenmasse natürlich die Tusche weggebracht, was mit Therpentinöl geschieht.)

m) Autographische Dinte. Eine der vorigen ganz ähnliche Masse, mit welcher man auf Papier, das gewöhnlich einer Vorbereitung, einer besondern Art Leimung unterworfen wird, schreibt, um die Schrift auf lithographischen Stein überzutragen und von selbigem mehrere Abzüge nehmen zu können. Diese Dinte ist etwas weicher als die eigentliche lithographische, man fertigt sie aus trockner Seife 10, weifsem Wachs 10, Schellack 5, Mastix 5, Hammeltalg 3 und Rufs 3 Theilen. Wenn die Schrift auf dem Stein festhaftet, was nach mehrmaligem Durchgehen unter der Presse der Fall ist, so wird das Papier durch Aufweichen in Wasser vom Stein abgelöst. *B—y.*

Diopsid s. Augit Bd. I. S. 602.

Dioptas. Ein im 6gliedrigen Systeme krystallisirendes ausgezeichnetes Mineral. Gewöhnlich sind die Krystalle 6seitige Säulen in Combination mit einem Rhomboëder. Die Härte ist die des Apatits, das specif. Gew. = 3,3, die Farbe smaragdgrün. Der Dioptas wurde bisher nur in Begleitung von Quarz in der Kirgisensteppe gefunden. Er schwärzt sich vor dem Löthrohre und färbt die Flamme grün, ohne zu schmelzen. Seine Bestandtheile sind Kieselsäure, Kupferoxyd und Wasser, der Formel $3\,CuO\,.\,2\,SiO_3 + 3$ aq. entsprechend. *R.*

Diorit. Mit dem Namen Diorit oder Grünstein bezeichnete man lange Zeit in der Geognosie mehrere, ihrer Natur nach verschiedene, krystallinische Gesteine, deren gemeinsamer Charakter so zu sagen nur in der vorherrschend grünen Färbung ihrer Grundmasse bestand. Erst G. Rose hat in Folge genauer petrographischer Bestimmungen den Begriff schärfer festgestellt, und danach ist Diorit ein körniges Gemenge von Albit und Hornblende. Der Albit ist sehr leicht durch den stumpfen Winkel (93° betragend) seiner beiden Spaltungsrichtungen, so wie durch den in Folge von Zwillingsverwachsung sich bildenden einspringenden Winkel des ersten blättrigen Bruchs zu erkennen. Seine Farbe ist weifs, und nur durch eine geringe Einmengung von Hornblende zuweilen grünlich weifs. Die letztere erscheint mit ihren gewöhnlichen Charakteren und von dunkelgrüner Farbe. Aufserdem aber findet man im Diorit als zufällige Gemengtheile hier und da Quarz, Glimmer, Schwefelkies und Magneteisenstein.

Was das Mengenverhältniss der Hauptbestandtheile im Diorit betrifft, so findet man allerdings zuweilen beide in ziemlich gleicher Menge darin, weit gewöhnlicher aber herrscht die Hornblende vor, und das Gestein hat dann eine um so dunklere Farbe. Auch in Bezug auf die

Digitized by Google

Gröfse des Korns findet man alle möglichen Abstufungen von der sehr grobkörnigen bis zur feinkörnigen Varietät.

Der Diorit (vom Ural) schmilzt in sehr hoher Temperatur zu einem grünlich schwarzen Glase, welches in dünnen Splittern mit grünlichweifser Farbe durchscheinend ist. Zuweilen bemerkt man beim Schmelzen des Gesteins in Kohlentiegeln die Abscheidung von titanhaltigem Eisen.

Der Dioritporphyr ist ein Diorit, in dessen Grundmasse Albit- und Hornblendekrystalle wie ausgeschieden vorkommen. *R.*

Diosma. Die Blätter von *Diosma crenata*, Familie der Diosmeen, Bukkoblätter genannt, werden bisweilen gegen Krankheiten der Harnwerkzeuge angewandt. Sie enthalten ätherisches Oel, Gummi, Harz und Diosmin (?), welches von Brandes (*Archiv. der Pharm. Bd. XXII. S.* 242) als eine gelblich braune, zähe, stark bittere, in Wasser lösliche Substanz, beschrieben wird. *V.*

Diosma crenata. — Die Blätter dieses auf dem Cap der guten Hoffnung einheimischen Strauches (Buccoblätter) wurden in Infusion gegen Krankheiten der Harnwerkzeuge angewendet. Nach Cadet de Gassicourt[1]) enthalten 100 Thle. davon: ätherisches Oel 0,665, Gummi 21,17, weingeistiges Extract 5,170, Chlorophyll 1,100, Harz 2,151. — Nach Brandes[2]) ist der Bitterstoff dieser Pflanze, das Diosmin, gelblichbraun, zähe und in Wasser löslich. *Wl.*

Diploit (*Latrobit*) ist ein seltenes Mineral, dessen Spaltbarkeit auf ein ein- und eingliedriges Krystallsystem hindeutet. Er besitzt eine rosenrothe Farbe, Glasglanz, fast die Härte des Feldspaths und ein specif. Gew. = 2,72. Er wurde bisher nur an der Küste Labrador gefunden. Vor dem Löthrohre entfärbt er sich und schmilzt unter starkem Aufblähen am Rande zu einer blasigen Masse. Seine Zusammensetzung scheint $3\,RO\,.\,SiO_3 + 4\,Al_2O_3\,.\,SiO_3$ zu seyn, worin RO Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Kali bedeutet.

Nach Breithaupt soll der Diploit in seinen physikalischen Charakteren ganz mit dem Amphodelit (Bd. I. S. 329) übereinstimmen, welcher indessen kein Alkali, und weniger Thonerdesilicat enthält. *R.*

Dippel's Oel (*Oleum animale Dippelii*; gereinigtes Thieröl oder Hirschhornöl; *Oleum Cornu Cervi rectificatum*). Nach der ursprünglichen, von Dippel angegebenen Vorschrift wird dieses pharmaceutische Präparat bereitet, indem stinkendes Thieröl (s. dieses) ohne allen Zusatz, so oft destillirt wird, bis kein schwarzer Rückstand mehr bleibt, wozu wenigstens 15 Destillationen gehören. Klauer, welcher dieses langwierige Verfahren genau befolgte, beschreibt[3]) die Eigenschaften des Productes. Das Destillat der letzten Rectification ist wasserhell, stark lichtbrechend, hat einen lieblichen Zimmetgeruch, einen brennenden, hinterher süfsen Geschmack, ähnlich einem Gemisch von Pfeffer und Zimmet. Sein specif. Gew. ist 0,865. Nach längerer Zeit färbt es sich, selbst an einem dunkeln Orte aufbewahrt, wieder gelb. (Als er von dem zur Arbeit verwendeten Oele nur den zuerst abdestillirten sechsten Theil desselben nahm und ihn den wiederholten Destil-

---

[1]) Journ. de Pharm. Bd. XIII. S. 106. [2]) Archiv. Bd. XXII. S. 242.
[3]) Lieb. Ann. Bd. XIX. S. 142.

Digitized by Google

lationen unterwarf, erhielt er ein farbloses Oel, das selbst im Sonnenlichte nach drei Wochen keine Spur von Färbung zeigte.) Wird es mit Aetzkali zusammengerieben und erwärmt, so entwickelt es Ammoniak. Dieses Arzneimittel ist auch in den neueren Pharmacopöen aufgenommen, jedoch mit Abänderung seiner Bereitung, indem sie meist nur eine theilweise Rectification oder eine zweite mit Wasser vorschreiben. Das auf diese Weise erhaltene Oel ist farblos, färbt sich aber an der Luft sehr schnell, weshalb es in kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt werden soll. Es hat alsdann ein specif. Gew. = 0,750 und einen sehr heftigen unangenehmen Geruch und brennenden, widerlichen Geschmack. Dieses Präparat ist daher von dem nach Dippel's Verfahren erhaltenen wesentlich verschieden. Einige Pharmacopöen schreiben vor, das Oel über verschiedene trockne Körper, wie Kohle, Sand, Kalk u. s. w zu destilliren, was zum Theil wohl nur eine Erleichterung der Operation bezwecken soll.

Klauer spricht a. a. O. die Meinung aus, das Dippel'sche Oel enthalte mehrere der von Reichenbach aus dem Theer dargestellten Stoffe, und zwar vorzugsweise Eupion mit einer gewissen Menge Picamar und Kapnomor, nebst Spuren eines leicht oxydablen Stoffes, der am Lichte sich färbt. Diese Ansicht entbehrt jedoch der analytischen Belege.

Ueber die chemische Constitution dieses Oels und das aus dem rohen Thieröl von Unverdorben dargestellte Odorin, Animin, Olanin und Ammolin s. Thieröl. *S.*

Disthen s. Cyanit Bd. II. S. 391.

Ditetryl s. Kohlenwasserstoff.

Docimacie. So nennt man denjenigen Theil der Chemie, welcher von dem Verfahren handelt, die Erze auf ihren Gehalt an Metalle zu prüfen, welche fähig sind, verhüttet zu werden. *Sl.*

Dolerit ist ein dem Basalt sehr nahe stehendes Gebirgsgestein, welches im Wesentlichen nichts als ein Gemenge von Augit und Labrador darstellt, zu denen häufig Magneteisen, selbst Olivin hinzutritt. Die feinkörnigen Abänderungen zeichnen sich durch eine schwarzgraue Farbe aus. Gleich dem Basalt enthält er häufig Blasenräume, welche mit den nämlichen Mineralien, wie bei jenem, ausgefüllt sind.

Als Fundort eines ausgezeichneten grobkörnigen Dolerits kann der Meifsner in Hessen gelten, woselbst er den Basalt begleitet.

Ein Hauptunterschied vom Basalt scheint der Mangel des zeolithartigen Bestandtheils in der Grundmasse zu seyn, daher er auch von Säuren nur unbedeutend angegriffen wird. *R.*

Dolomit nennt man eine Verbindung von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde, welche körnig oder dicht erscheint. Vom Kalkspath unterscheidet sie das gröfsere specifische Gewicht (wenigstens 2,8), gröfsere Härte und die schwerere Auflöslichkeit in Säuren, daher mancher Dolomit mit jenen in der Kälte sehr wenig oder gar nicht aufbraust. Seine Farbe ist in der Regel eine weifse oder gelbliche, zuweilen eine gelblichgraue oder braunschwarze. Ein besonderes Kennzeichen des Dolomits ist seine poröse, zellige Beschaffenheit.

Er kommt in den verschiedensten Gebirgsformationen vor, so z. B. im Glimmerschiefer, im Uebergangskalk, in der Zechsteinformation, im Muschelkalk, Jurakalk und selbst in der Kreide.

Digitized by Google

Der Dolomit ist mehrfacher Anwendung fähig. Die weifsen körnigen und harten Abänderungen werden als weifser Marmor zu Bildhauerarbeiten benutzt. Auch hat man versucht, ihn zu brennen und zum Mörtel zu verwenden, und die Erfahrung hat gelehrt, dass er für Wasserbauten besonders anwendbar ist. *R.*

Donium, der Name eines vorgeblich neuen Metalls, welches man in einem Fossil von Aberdeen in Schottland (daher der Name), dem Davidsonit (s. diesen), gefunden haben wollte. Eine genauere Prüfung hat gezeigt, dass das Oxyd des vermeintlichen Doniums nicht existirt, und aus einem Gemenge von Thonerde (Beryllerde) und etwas Eisenoxyd bestand. *R.*

Donnerkeile, Donnersteine (*lapis lyncis*) sind Belemniten, insbesondere der gewöhnliche *Belemnites mucronatus* aus der Kreide. Es sind kugelförmige oder cylindrische Steine, etwa fingerdick, mit einer Längenfurche versehen, und an der Basis häufig ausgehöhlt. Sie waren sonst wohl officinell und wurden vom Volke als Producte des Donners in Gewittern angesehen. *R.*

Doppelsalze sind entweder Verbindungen von einer Säure mit zwei Basen, wie z. B. von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, oder Verbindungen von einer Basis mit zwei verschiedenen Säuren. Erstere heifsen Doppelsalze mit einer Säure und sind die häufigeren, während Letztere, die Doppelsalze mit einer Basis, seltener vorkommen. Ein Beispiel für diese ist der Borsäure-Weinstein $= \bar{T}, BO_3, KO + 2$ aq. (s. Bd. I. S. 926). Statt aus Säuren und Basen können die Doppelsalze auch aus Salzbildern und Metallen bestehen, wie z. B. Chlorplatin-Chlorkalium, die Doppelcyanüre u. s. w. Von den Doppelsalzen unterscheidet man die Zwillingssalze, Verbindungen, die aus zwei Salzen bestehen, deren Säuren und Basen verschieden sind, wovon man jedoch nur wenige Beispiele kennt. Ein solcher ist der Boraxweinstein (s. Bd. I. S. 923), in welchem Kali und Natron mit Boraxsäure und Weinsäure verbunden sind (vrgl. Salze). *S.*

Doppelspath heifst jene vollkommen durchsichtige Abänderung des reinsten Kalkspaths, welche insbesondere auf Island gangförmig vorkommt, und zu optischen Zwecken, besonders um die Erscheinungen der Refraction zu zeigen, benutzt wird. An ihr entdeckte Erasmus Bartholinus die doppelte Strahlenbrechung. *R.*

Dornstein auch Dornenstein heifsen die Incrustationen, die sich über den Dornen der Gradirhäuser beim Gradiren der Soolen bilden (s. Gradiren und Soole). Der Dornstein besteht gewöhnlich aus Gyps, der sich absetzt, weil ein grofser Theil des Wassers, das ihn in der Soole gelöst enthielt, verdunstet, kohlensaurem Kalk, der nach dem Verdunsten der Kohlensäure, vermittelst welcher er in der Soole gelöst war, sich niederschlägt, und Eisenoxyd, von welchem der Dornstein die rothbraune Färbung erhält, und das als Oxydulsalz gelöst durch den sehr starken Luftzutritt in Oxydsalz übergeht und unlöslich wird. *B—y.*

Dostenöl, cretisches, *Oleum origani cretici.* — Durch Destillation der cretischen Doste (*Origanum smyrnaeum* L. zur Familie der Labiaten gehörig) mit Wasser zu erhalten. Es ist ein braunes,

dünnflüssiges Oel von starkem, gewürzhaftem Geschmack, welches nicht sauer reagirt und dessen specif. Gew. = 0,946 ist. Häufig wird das gemeine Dostenöl dafür verkauft. *V.*

Dostenöl, gemeines. *Oleum origani vulgaris, Huile d'Origan.* — Man erhält das Dostenöl durch Destillation von Dosten (*Origanum vulgare* zur Familie der Labiaten gehörig) mit Wasser. Im Handel kommt es rein vor, aber von verschiedenem specif. Gew. seines variirenden Stearoptengehaltes wegen; Brandes fand ein Oel von 0,909 specif. Gew., Kane von 0,8901; durch mehrmalige Destillation kann man es von constantem Siedpunkte (161°) erhalten und es besitzt dann ein specif. Gew. von 0,8673. Kane fand bei der Analyse in 100 Thln. 86,32 Kohlenstoff, 11,41 Wasserstoff und 2,27 Sauerstoff, worauf er die Formel $C_{30}H_{30}O$ berechnete (*Ann. d. Pharm. Bd. XXXII. S.* 285). *V.*

Dotter s. Ei.

Drachenblut, ein Harz, ist der freiwillig oder nach gemachten Einschnitten ausgeflossene und an der Luft ausgetrocknete Harzsaft verschiedener Pflanzen. Man unterscheidet ostindisches Drachenblut, welches von verschiedenen Palmen, die zur Gattung *Calamus* gehören, gesammelt wird; amerikanisches, welches von *Pterocarpus Draco*, und canarisches, welches von *Dracaena Draco* abstammt. Das Drachenblut kommt in verschiedener Form, gewöhnlich in Stangen, die mit Schilf umwickelt sind, im Handel vor. Es ist ein dunkelrothbraunes, undurchsichtiges, sprödes, geruch- und geschmackloses Harz, welches ein lebhaft zinnober- oder carmoisinrothes Pulver giebt. Die reineren Sorten werden von Alkohol leicht und vollständig mit schön rother Farbe aufgelöst; auch Aether, ätherische und fette Oele und Alkalien lösen es gewöhnlich mehr oder weniger vollkommen auf. Es wird als Farbemittel, namentlich zum Färben der Harzfirnisse, angewendet.

Die Zusammensetzung des Drachenbluts ist noch wenig bekannt. Wahrscheinlich haben die einzelnen Sorten, da sie von botanisch sehr verschiedenen Pflanzen abstammen, eine ungleiche Zusammensetzung. In einem Drachenblut in Körnern fand Herberger: rothes amorphes saures Harz (Drachenblutstoff) 90,7; fette durch kalten Aether ausgezogene Substanz 2,0; oxalsauren Kalk 1,6; phosphorsauren Kalk 3,7; Benzoësäure 3,0. Die Alkohollösung des Drachenbluts giebt mit verschiedenen Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge. Zugesetzte Schwefelsäure verwandelt ihre Farbe in Gelb, und Wasser bewirkt dann einen gelben oder röthlichen Niederschlag, der eine Verbindung von Harz mit der Säure ist. Diese Verbindung löst sich in Wasser in geringer Menge mit gelber Farbe auf, die durch Alkalien roth wird. Salzsäure verhält sich der Schwefelsäure ähnlich, organische Säuren dagegen gehen mit dem Harze keine Verbindungen ein. Das mit den Säuren verbundene Harz wurde von Melandri irrigerweise für ein Alkaloid gehalten, und Draconin (auch Dracin) genannt.

Johnston [1]) analysirte den in Alkohol und Aether löslichen Antheil von Drachenblut in Klumpen, welches er allein für das wahre

[1]) Philosop. Transactions 1839. S. 134.

und unverfälschte Harz hält, mit nachstehendem, der Formel $C_{40}H_{42}O_8$ entsprechenden Resultate:

	aus Alkohol.	aus Aether.	berechnet.
Kohlenstoff	74,247	73,998	74,218
Wasserstoff	6,450	6,663	6,362
Sauerstoff	19,303	19,339	19,420

Das auf ähnliche Weise aus Drachenblut in Stangen bereitete Harz gab ihm keine übereinstimmenden Resultate. *Schn.*

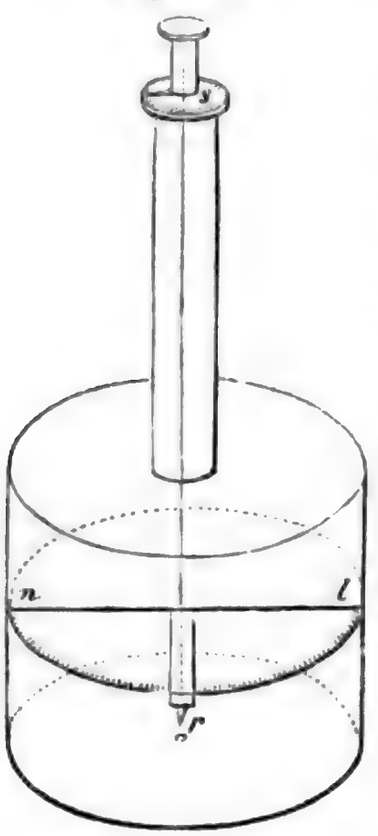
Dracin und Draconin s. Drachenblut.

Dragonsäure s. Esdragonöl.

Dreelith, ein unvollständig bekanntes Fossil, welches in Rhomboëdern krystallisiren und eine Verbindung von $CaO . SO_3 + 2(BaO . SO_3)$ seyn soll. *R.*

Drehwage, oder nach ihrem Erfinder auch wohl Coulomb'sche Drehwage, ist der Name eines Messinstrumentes für sehr kleine Kräfte. Sie besteht im Wesentlichen aus einem feinen Metalldrahte, am besten Silber- oder Messingdrahte *s r*, dessen oberes Ende *s* festgeklemmt ist und der, durch ein angehängtes Gewicht in lothrechter Lage gehalten, am untern Ende eine wagerecht schwebende Nadel *n l* trägt. Die wagerechte Schwingungsebene der letztern ist durch einen getheilten Kreis bezeichnet, der dazu dient, die Gröfse ihrer Ablenkungen aus der Ruhelage zu messen. Die Nadel kann aber nicht aus ihrer Ruhelage gebracht werden, ohne nicht gleichzeitig den Draht um seine lothrechte Axe zu drehen; vermöge der elastischen Reaction des letztern entsteht daher ein Streben, den frühern Zustand wieder herzustellen. Dieses Streben, oder dieser durch die Elasticität bewirkte Widerstand gegen die Drehung steht, wie bekannt, in geradem Verhältnisse zum Drehungsbogen, d. h. zu der Gröfse des Kreisbogens, welchen die Nadel unter dem Impulse einer äufsern Kraft beschreiben musste. Soll demnach irgend eine kleine Kraft ihrer Gröfse nach bestimmt werden, so lässt man sie auf geeignete Weise auf das Ende der Nadel einwirken und misst die Intensität der erfolgenden Anziehung oder Abstofsung durch den Winkel, um welchen die Nadel aus ihrer Ruhelage abgelenkt wird, d. h. man vergleicht die unbekannte Stärke der kleinen Kraft mit dem bekannten Widerstande elastischer Drähte gegen Drehung. Die Drehwage ist um so empfindlicher, je länger und dünner ihr Draht ist, denn der Widerstand gegen Drehung steht bei verschiedenen Drähten im verkehrten Verhältnisse der Längen und im geraden Verhältnisse zur vierten Potenz ihrer Dicken.

Fig. 59.



Um der Nadel in der Ebene ihrer Schwingungen jede gewünschte Stellung geben zu können, gestattet die Zange, worin der Draht ein-

geklemmt ist, eine Drehung um die lothrechte Axe des letztern. Mittelst eines an der Zange befestigten wagerecht stehenden Zeichers und eines getheilten Kreises lässt sich der jedesmalige Umfang der bewirkten Drehung messen. Man pflegt die Drehwage, um sie vor der Einwirkung des Zugs zu schützen, in einem cylindrischen Glasgehäuse einzuschliefsen. Sie wird hauptsächlich als magnetisches und elektrisches Messinstrument angewendet (s. Elektrometer). *B.*

Drillingssalze (Tripelsalze). Verbindungen von drei verschiedenen Basen oder Metallen mit den entsprechenden Aequivalenten einer oder mehrerer Säuren oder Salzbilder. Dieselben kommen sehr selten vor, wie z. B. bei den von Mosander entdeckten Verbindungen von Kalium-Eisencyanür mit anderen Cyanmetallen. Eigentliche Drillingssalze, d. h. Verbindungen von drei Salzen, die aus verschiedenen Säuren und Basen bestehen, sind gar nicht bekannt. (Vergl. Salze). *S.*

Druckerschwärze (*Printing ink, Encre d'imprimerie*). Die Buchdruckerfarbe gehört zu der Classe der Oel- oder Firnissfarben; ihre wesentlichsten Eigenschaften sind: sich höchst gleichmäfsig vertheilen zu lassen, in der geringsten Menge sich an die feinsten Züge der Formen anzulegen und beim Druck möglichst vollständig davon wieder loszulassen. Sie muss eine möglichst intensive Farbe besitzen, die weder blass wird, noch auf dem bedruckten Papiere gelbe Ränder an den Buchstaben erzeugt. Hierzu ist es erforderlich, dass der Leinölfirniss zu einer Melasse ähnlichen Consistenz eingekocht werde, so dass er sich in zolllange Fäden ziehen lässt, wobei er übrigens möglichst klar und rein bleiben muss (s. Firniss). Zu gewöhnlicher Farbe mengt man Kienrufs in hinreichender Menge, den man aber vorher ausglüht; denn das in dem nicht calcinirten Rufs enthaltene Brandöl ist die gewöhnliche Ursache des Gelbwerdens des Papiers an den Rändern der darauf gedruckten Buchstaben. Er wird in den noch lauwarmen Firniss eingerührt und nach dem Erkalten auf einer Farbenreibmaschine innigst damit gemengt. Es ist dies die Bereitung der ordinären Farbe, aber sie genügt den heutigen Anforderungen keineswegs, weder was die Consistenz noch was die Schwärze betrifft. Nach Savage erhält man eine sehr gute Farbe, die die Lettern wenig beschmutzt, sehr dünn aufgetragen werden kann und in jeder Beziehung empfehlenswerth ist, wenn in 6 Quart dickem Leinölfirniss 6 Pfd. Kolophonium gelöst werden; man trägt dann allmälig 1¾ Pfd. trockne gelbe Harzseife, die vorher fein geschabt wird, in die noch heifse Flüssigkeit, rührt, bis sie sich gelöst hat, und bringt dann den Kessel wieder auf das Feuer, um das Gemenge noch eine kurze Zeit kochen zu lassen. Das Zusetzen der Seife erfordert Vorsicht, weil dadurch ein starkes Aufschäumen entsteht.

Unterdess hat man 5 Loth pulverisirten Indig und eben so viel Berlinerblau mit 7½ Pfund besten geglüheten Kienrufses in ein Gefäfs gegeben, das zur Aufnahme des Firniss grofs genug ist, rührt diesen dann noch warm, aber nicht mehr ganz heifs, allmälig damit zusammen. Auf einer Farbenmühle wird die gleichmäfsige Mengung vollendet. Nach ähnlichen mehr oder minder complicirten Vorschriften erhält man gute Schwärzen, Farben von in Roth, Gelb, Blau etc. werden durch Vermischen von Zinnober, Chromgelb, Indig oder

Berlinerblau, Ultramarin, der mit etwas Bleiweifs abgerieben etc., mit oben angeführtem Firniss bereitet. *V.*

Drupacin. So nannte Buchner[1]) eine von ihm, so wie auch von Creuzburg und Landerer beobachtete Materie, die sich mit einer gelben Substanz gemengt, aus altem Bittermandelwasser absetzt. Sie soll löslich sein in Säuren und daraus durch Alkalien wieder gefällt werden. Buchner hielt sie für eine organische Salzbase; es ist indessen wahrscheinlich nichts anders als Benzimid, in noch unreinem Zustande. Die Angaben hierüber sind sehr unvollständig. *Wl.*

Drymis Winteri. — In der Rinde dieses Baumes fand Henry[2]) in 100 Thln.: ätherisches Oel 1,2, scharfes Hartharz 10,0, farbigen Extractivstoff mit eisenbläuendem Gerbestoff 9,0, Stärkemehl 1,6, Holzfaser und mehrere Salze. *Wl.*

Ductilität s. Dehnbarkeit.

Dumasin. — Unter diesem unpassenden Namen beschreibt Kane[3]) eine Flüssigkeit, von noch problematischer Natur, die neben Aceton, bei Zersetzung von essigsaurem Kalk in höherer Temperatur entsteht. Die braune, bei der Destillation erhaltene Flüssigkeit scheidet beim Stehen ein Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser rectificirt wird. Die bei 120° übergehende Flüssigkeit ist der von Kane analysirte Körper. Er ist farblos, riecht stark durchdringend empyreumatisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Kochen mit Salpetersäure eine eigenthümliche, nicht weiter untersuchte Säure. — Kane fand in 100 Thln. 78,82 Kohlenstoff, 10,44 Wasserstoff und 10,74 Sauerstoff, was der Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht, womit auch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfs übereinstimmt, die = 5,204 gefunden (berechnet = 5,315) wurde. Dies wäre dieselbe Dampfdichte und Zusammensetzung wie beim Camphor. — Nach Marchand entsteht dieser Körper auch aus anderen essigsauren Salzen, welche Aceton liefern, aber nur in sehr hoher Temperatur. *Wl.*

Dünger, *engrais, manure.* Das Wort Dünger umfasst die Gesammtmasse der mannichfaltigen Stoffe, welche wir unseren Feldern zuführen, um ihren Ertrag zu steigern oder ihre geringer gewordene Fruchtbarkeit wieder herzustellen.

Schon in den frühesten Zeiten muss die Erfahrung gemacht worden seyn, dass die Fruchtbarkeit der Felder durch wiederholte Erndten sich verringerte. An diese Erfahrung schloss sich ebenso nothwendig das Bestreben an, die alte Fruchtbarkeit auf irgend eine Weise wiederzugewinnen. In der That finden wir bei allen ackerbautreibenden Völkern des Alterthums den Gebrauch des Düngens. Schon Homer erwähnt in seinen Gesängen eines Königs, der sein Feld mit eignen Händen düngte, und viele griechische Schriftsteller, besonders Theophrast, geben Andeutungen über diesen Gegenstand; bei den Römern wurde dem Stercutius für die Erfindung des Düngens die Unsterblichkeit zu Theil. Auch den Chinesen, diesem ältesten vielleicht aller ackerbautreibenden Völker, ist der Einfluss von Thier- und Men-

---

[1]) Repert. Bd. XLII. S. 371. [2]) Journ. de Pharm. T. V. p. 489.
[3]) Poggend. Annal. Bd. XLIV. S. 404.

schenexcrementen auf die Production der Felder seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen.

So sehr nun aber auch die Thatsache selbst, und ihre Bedeutung für das wichtigste Gewerbe, für den Ackerbau in allen Zeiten anerkannt worden ist, so wenig hat man sich über die Weise vereinigen können, in welcher der Dünger wirkt, über die Anwendbarkeit verschiedener Düngerarten, ihre Dauer und ihren relativen Werth.

Diese Fragen konnten unmöglich ihre Lösung finden durch die rohe Experimentirkunst, mit welcher dieser Gegenstand von jeher betrieben wurde; allein es konnte auch nicht fehlen, dass man durch die Mannichfaltigkeit der Versuche, welche man im Laufe der Jahrhunderte angestellt hat, eine grofse Menge der wichtigsten und nützlichsten Erfahrungen gewinnen musste. Die Aufstellung geläuterter Principien in der Anwendung des Düngers war einer Zeit vorbehalten, in welcher die Chemie einen Grad der Ausbildung erreicht hatte, welcher ihr gestattete, die Fragen der Landwirthschaft von ihrem Standpunkte aus zu beleuchten.

In dem Folgenden sind im Wesentlichen die Ansichten enthalten, welche Justus Liebig in dem Werke: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie (5te Auflage), an verschiedenen Stellen über diesen Gegenstand ausgesprochen hat.

Um zu einer klaren Vorstellung über die Natur und Wirkungsweise des Düngers zu gelangen, müssen wir vor Allem die einzelnen Stoffe, aus welchen die Vegetabilien bestehen, und die Functionen, welche sie im Pflanzenkörper zu erfüllen haben, einer nähern Betrachtung unterwerfen.

Alle Vegetabilien bestehen aus Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; ferner enthalten sie eine gewisse Anzahl von Mineralbestandtheilen, von denen einige in keiner Pflanze fehlen. Diese Mineralbestandtheile sind: Kali, Natron, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd und deren Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden in der Pflanze zur Erzeugung von Holzfaser, Amylon, Zucker, Pectin u. dgl. verwendet. Den Stickstoff und den Schwefel der Schwefelsäure finden wir mit Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden in dem Fibrin, in dem Albumin und Caseïn der Pflanze wieder. Was die Functionen der Mineralbestandtheile anlangt, welche in keiner Pflanze fehlen und deren Nothwendigkeit zum Gedeihen der Pflanze nicht bezweifelt werden kann, so sind unsere Kenntnisse derselben bis jetzt noch unvollkommen. In vielen Pflanzen mag kieselsaures Kali einen ähnlichen Zweck erfüllen, wie phosphorsaurer Kalk im thierischen Organismus. Das Skelet mancher Grasarten, der Equisetaceen z. B. besteht aus kieselsaurem Kali.

In dem Safte aller Pflanzen, welche grofse Mengen Zucker, Amylon, Pectin hervorbringen, finden sich Kali und Natron, sowie die alkalischen Erden, in beträchtlicher Quantität. Sie sind in diesem Safte an verschiedene organische Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure etc., gebunden. Gründe, deren Entwickelung nicht hierher gehört, lassen mit grofser Gewissheit annehmen, dass der Zucker, das Amylon, welche diese Pflanzen produciren, den zu gewissen Perioden im Safte gefundenen Säuren

Digitized by Google

ihre Entstehung verdanken, und dass wir die Alkalien als die Träger dieser Metamorphose zu betrachten haben.

Welches nun aber auch die Bestimmung der Alkalien, der phosphorsauren Salze und der übrigen genannten Mineralbestandtheile sey, gewiss ist, dass wir ihnen in verschiedenem Verhältnisse und verschiedener Qualität in allen Pflanzen begegnen und unabweisbar der Schluss, dass sie zur Entwickelung der Pflanzen unentbehrlich sind.

Die Unentbehrlichkeit dieser Substanzen bietet uns ein wunderbares Beispiel der unendlichen Weisheit und Ordnung, welche den Haushalt der Natur beherrscht und die verschiedensten Lebensbedingungen mit einander verkettet. Das Blut des Thieres, es enthält ebenfalls Fibrin, Albumin und Caseïn, es enthält dieselben Mineralsubstanzen, welche das Leben der Pflanze erheischt. Das Thier producirt kein Fibrin, kein Albumin und Caseïn, diese schwefel- und stickstoffhaltigen Blutbestandtheile werden ihm von der Pflanze geboten, sie liefert ihm ferner in den diese Blutbestandtheile stets begleitenden Mineralsubstanzen, die Alkalien, die phosphorsauren Salze, deren Gegenwart die Erneuung des Blutes aus den gedachten Substanzen und somit die Reproduction aller Organe vermittelt.

Soll eine Pflanze gedeihen, so müssen ihr die genannten Bestandtheile in hinreichender Menge geboten werden. Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden von der Pflanze in der Form von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak assimilirt; sie kann dieselben theils aus der Atmosphäre, theils aus dem Boden schöpfen. Die Mineralsubstanzen vermag sie sich nur aus dem Boden anzueignen.

Die Atmosphäre enthält Kohlensäure, Wasser und Ammoniak genug, um eine über den ganzen Erdball verbreitete Pflanzengeneration aufs reichlichste damit zu versorgen, wir müssen sie als eine unerschöpfliche Quelle dieser Stoffe für die Pflanzenwelt betrachten. Die Kohlensäure, das Wasser, welches eine Pflanzengeneration zu ihrer Entwickelung der Atmosphäre entnimmt, wird ihr wieder ersetzt durch die Zerstörung der vorhergegangenen. Ihr Gehalt an Kohle und Wasserstoff nimmt in Folge von Verbrennungen aller Art, in Folge des thierischen Athmungsprocesses und der Verwesung die Form von Kohlensäure und Wasser wieder an. Ebenso kehrt der ganze Stickstoffgehalt durch die Fäulniss als Ammoniak wieder an die Atmosphäre zurück. In Folge der constanten Luftbewegungen werden diese Stoffe augenblicklich gleichförmig in der Atmosphäre vertheilt; sie sind überall zur Ernährung der Pflanze disponibel.

Enthält daher der Boden die übrigen zur Entwickelung der Pflanze nöthigen Bedingungeu, welche die Atmosphäre nicht liefern kann, finden sich die gedachten Mineralsubstanzen vor, so steht nichts im Wege, dass sich das Samenkorn, welches wir der Erde vertrauen, zur kräftigen Pflanze entfalte.

Fehlen dagegen die Bodenbestandtheile, so ist der Pflanze die ganze reiche Nahrungsquelle der Atmosphäre verschlossen; eine künstliche, additionelle Zufuhr von Kohlensäure und Ammoniak, die wir in den Boden brächten, würde sich im Raume zerstreuen, ohne die Pflanze zu fördern, weil ohne Gegenwart der Bodenbestandtheile keine Assimilation der übrigen Nahrungsstoffe stattfinden kann. In der That enthalten die jungen Triebe, die Knospen und Blätter, diejenigen Theile der Pflanze also, welche vorzugsweise zum Einathmen der atmosphä-

Digitized by Google

rischen Nahrung bestimmt sind, eine verhältnissmäfsig viel gröfsere Menge von alkalischen Basen, als alle übrigen Theile.

Einen Boden, dem die Bestandtheile fehlen, welche die Fixirung der Nahrung aus der Atmosphäre vermitteln, nennen wir unfruchtbar.

Auch der fruchtbarste Boden aber, der also die Mineralbestandtheile in reichlichster Menge enthält, kann unfruchtbar werden, wenn wir nach einander eine Reihe von Erndten von ihm gewinnen. Mit jeder Erndte wird eine Quantität von Alkalien, phosphorsauren Erden u. s. w. von ihm hinweggenommen; mit jeder Erndte wird der Boden ärmer an diesen Stoffen, bis er endlich erschöpft und zur ferneren Hervorbringung von Pflanzen nicht mehr geeignet ist.

In dem Vorhergehenden sind die Principien enthalten, auf welche sich eine rationelle Methode des Düngens gründen muss.

Durch Zufuhr der nothwendigen Mineralbestandtheile kann der sterilste Boden zur Erzeugung von Pflanzen geschickt gemacht, einem gänzlich erschöpften Felde die frühere Fruchtbarkeit zurückgegeben werden.

Wenn in dieser Beziehung noch irgend ein Zweifel zu beseitigen wäre, so könnte dies durch die Versuche geschehen, welche von Wiegmann und Polstorf[1]) in dieser Richtung angestellt worden sind.

Gerste, Hafer, Taback wurden in durchaus unfruchtbaren, weifsen Sand gesäet. Dieser Sand war vorher mit Königswasser ausgekocht, und sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden; seine Analyse lieferte folgende Zusammensetzung in 1000 Thln.:

Kieselsäure .	979,00
Kali	3,20
Thonerde . .	8,76
Eisenoxyd . .	3,15
Kalk. . . .	4,84
Bittererde . .	0,09

Die Samen gingen in diesem Sande auf und die Pflanzen, welche mit destillirtem Wasser begossen wurden, entwickelten sich bis zu einem gewissen Grade. Keine aber brachte es zur Samenbildung. Hafer und Gerste welkten nach der Blüthe ab und in den Schoten, welche *vicia sativa* angesetzt hatte, waren keine Samenkörner enthalten. Die Tabackspflanze entwickelte nur wenige Blätter, keinen Stengel.

Als die Pflanzen nicht weiter gediehen, wurden sie abgeschnitten, verbrannt und die erhaltene Asche der Analyse unterworfen. So gering auch die Quantität der in dem Sande enthaltenen löslichen Bestandtheile war, so fand man doch nichtsdestoweniger in der Asche eine gewisse Menge derselben (Kali) wieder, welche ihm von der Pflanze entzogen worden seyn musste. Die Phosphorsäure, welche in der Asche der drei erstgenannten Pflanzengattungen nachgewiesen werden konnte, war in nicht gröfserer Menge vorhanden, als sie dem Boden in dem Samen zugeführt worden war.

Dieselben Pflanzen dagegen entwickelten sich ganz normal, sie gelangten zu üppiger Blüthe und vollkommner Samenbildung, als

---

[1]) Ueber die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, oder Beantwortung der Frage: Sind die organischen etc. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1842.

Digitized by Google

Wiegmann und Polstorf denselben unfruchtbaren Sand mit den Salzen mischten, welche zur unverkümmerten Entfaltung der gedachten Pflanzen nöthig waren.

Die Bodenbestandtheile, welche die Vegetabilien zu ihrer Entwickelung bedürfen, sind bei verschiedenen Pflanzengattungen verschieden, verschieden hinsichtlich der Menge und hinsichtlich der Qualität.

Boussingault[1]) hat die Menge der Bodenbestandtheile bestimmt, welche durch fünf auf einander folgende Erndten einem Hectare stark gedüngten Bodens entzogen wurden. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		Bodenbestandtheile.
1 Jahr.	Kartoffeln (Knollen ohne Kraut) . . .	246,8 Pfd.
2 »	Weizen (Stroh und Korn)	371,0 »
3 »	Klee	620,0 »
4 »	Weizen	488,0 »
	Brachrüben	108,8 »
5 »	Hafer (Korn und Stroh)	215,0 »
	Runkelrüben (Wurzeln ohne Blätter) .	399,6 »
	Erbsen (Korn und Stroh)	618,0 »
	Roggen	284,6 »
	Helianthus tuberosus	660,0 »

Diese Tabelle zeigt, wie ungleiche Mengen an Mineralbestandtheilen von den verschiedenen Gattungen der cultivirten Pflanzen dem Boden entführt wurden.

Ebenso ungleich sind die relativen Quantitäten der einzelnen aufgenommenen Bodenbestandtheile. J. L. unterscheidet in dieser Beziehung 3 grofse Pflanzenklassen. Er nennt Kieselpflanzen solche, in denen mehr als die Hälfte der Asche aus Kieselsäure besteht. Solche Pflanzen, welche eine Asche geben, die mehr als die Hälfte Kalk enthält, sind Kalkpflanzen; Kalipflanzen endlich sind diejenigen, welche eine überwiegende Menge von alkalischen Basen aus dem Boden aufnehmen.

In der folgenden Tabelle sind mehrere Pflanzen aus diesen drei Klassen zusammengestellt:

Kieselpflanzen.

	Kieselsäure.	Kalk u. Bittererdesalze	Kali u. Natronsalze.	
Haferstroh mit Samen	62,00	4,00	34,00	(Wiegmann u. Polstorf)
Weizenstroh	61,05	7,20	22,00	(de Saussure)
Gerstenstroh mit Samen	55,03	25,70	19,00	(Wiegmann u. Polstorf)
Roggenstroh	63,89	16,52	18,65	(Fresenius)

Kalkpflanzen.

Taback, Havanna . .	8,30	67,44	24,34	(Hertwig)
» deutscher . .	15,25	62,23	23,07	(Hertwig)
» im künstl. Boden	12,00	59,00	29,00	(Wiegmann u. Polstorf)
Erbsenstroh	7,81	63,74	27,82	(Hertwig)
Kartoffelkraut . . .	36,40	59,40	4,20	(Berthier u. Braconnot)
Wiesenklee	4,90	56,00	39,20	(Wiegmann u. Polstorf)

[1]) Ann. de chim et de phys. 3me serie. T. I. p. 242.

Kalipflanzen.

	Kieselsäure.	Kalk u. Bittererdesalze	Kali u. Natronsalze.	
Maisstroh	18,00	6,50	71,00	(de Saussure)
Weifse Rüben . . .	—	18,40	81,60	
Runkelrüben	—	12,00	88,00	(Hruschauer)
Kartoffelknollen . . .	—	14,19	85,81	(Hruschauer)
Helianthus tuberosus .	—	15,70	84,30	(Braconnot)

Es versteht sich von selbst, dass diese verschiedenen Klassen durch keine scharfe Grenze geschieden sind, namentlich kann eine Pflanze, je nachdem wir verschiedene Theile derselben besonders betrachten, unter verschiedene Klassen gebracht werden, allein die Vortheile einer solchen Eintheilung werden aus dem Folgenden erhellen.

Wenn man aus den in der vorliegenden Tabelle enthaltenen Aschenanalysen und der bekannten Ertragsfähigkeit eines Hectaren Landes die Mengen der einzelnen Mineralbestandtheile berechnet, welche verschiedene Pflanzen dem Boden entziehen, so erhält man die Zahlen der folgenden Tabelle:

	Salze mit alkalischer Basis.		Kalk-, Bittererde- u. Eisenoxydsalze.	
		Pfd.		Pfd.
Weizen	Stroh . . . 95,31	130,51	— 34,75	67,55
	Korn . . . 35,20		— 32,80	
Erbsen	Stroh . . . 154,40	198,42	— 354,08	370,76
	Korn . . . 44,02		— 16,68	
Roggen	Stroh . . . 40,73	82,78	— 36,00	57,82
	Korn . . . 42,05		— 21,82	
Runkelrüben ohne Blätter . . .		361,00		37,84
Helianthus tuberosus		556,00		104,00

ferner:

	Phosphorsaure Salze.	Kieselsäure.
Weizen . . .	112,43	260,05
Erbsen . . .	117	46,60
Roggen	77,05	139,77
Rüben . . .	37,84	—
Helianthus tuberosus	122	—

Die in den obigen Zusammenstellungen enthaltenen, analytischen Resultate geben die befriedigendsten Aufschlüsse, warum ein Boden für gewisse Pflanzengattungen geeigneter ist, als für andere; warum ein Feld durch den Anbau der einen Pflanze früher erschöpft wird, als durch den Anbau der andern, sie weisen nach, warum ein Acker, der zur Cultur einer gewissen Pflanzengattung vollkommen untauglich geworden ist, nichtsdestoweniger für eine andere immer noch geeignet seyn kann, sie geben die Grundlage einer richtigen Theorie des Fruchtwechsels und des Düngens.

Jedermann wird von der Wichtigkeit guter Analysen von Bodenarten und Pflanzenaschen durchdrungen seyn, wenn er bedenkt, dass wir mit Hülfe derselben zu beurtheilen vermögen, welcher Boden für diese oder jene Pflanze mehr geeignet ist, welche Bestandtheile wir dem Boden in den Ernten der verschiedenen Vegetabilien entziehen, und welche wir ihm wieder zuzuführen haben, wenn wir den ursprünglichen Zustand wiederherstellen wollen.

Digitized by Google

Es wird Niemandem einfallen, ein absolut steriles Feld, nach den im Vorhergehenden aufgestellten Grundsätzen, durch Zufuhr aller fehlenden Mineralbestandtheile also, für den Anbau zu gewinnen. Das Capital, das hierzu erforderlich wäre, würde den aus solchen Bemühungen entspringenden Nutzen bei weitem überwiegen. Allein unsere Felder enthalten schon in der Regel einen grofsen Theil der erforderlichen Mineralsubstanzen. Alkalihaltige Thonsilicate, Kalk, Bittererde, sogar Spuren von phosphorsauren Salzen sind in den meisten Bodenarten enthalten, viele enthalten die erstgenannten in unerschöpflichem Vorrathe, wenn auch nicht in dem Zustande, in welchem sie von den Pflanzen aufgesogen werden können.

Der Zweck des Düngens ist hiernach die Herstellung eines gewissen Gleichgewichtszustandes in der Fruchtbarkeit des Feldes durch einen Ersatz der Bodenbestandtheile, der im Verhältniss zum Verbrauche steht. Dieser Ersatz ist sowohl durch directe Zufuhr möglich, als auch durch geeignete Mittel, welche den Reichthum des Bodens erschliefsen.

Eine directe Zufuhr erhält der Boden vor Allem in den Excrementen der Thiere und Menschen.

Um eine richtige Vorstellung über die Wirkungsweise und Zusammensetzung dieser Excremente zu gewinnen, ist es nöthig, einen Blick auf den Haushalt des thierischen Lebens zu werfen, welches sie, als zu seinen Zwecken nicht weiter brauchbar, ausstöfst.

Der Thierkörper besteht aus denselben Stoffen, welche als die Bestandtheile des Pflanzenkörpers bezeichnet wurden. Diese Stoffe werden ihm ohne Ausnahme von den Pflanzen geliefert. Beim Pflanzenfresser findet dieser Uebergang auf directem, beim Fleischfresser auf indirectem Wege statt. Trotz der fortdauernden Stoffzufuhr in den Speisen beobachten wir, dass sich das Gewicht des ausgewachsenen Thierkörpers nicht ändert. Dieses Gewicht ist innerhalb gewisser Schwankungen eine constante Gröfse. Es könnte dies nicht seyn, wenn nicht gleichzeitig ein Austreten stattfände.

In der That wird in jedem Lebensaugenblicke ein aliquoter Theil des thierischen Körpers aus dem Organismus entfernt. Kohlenstoff und Wasserstoff durch den eingeathmeten Sauerstoff verbrannt, kehren in der Form von Kohlensäure und Wasser an die Atmosphäre zurück; der Stickstoff findet sich in dem Harn als Harnstoff wieder. Das ausgetretene Gewicht wird durch die verzehrten Blutbestandtheile der Pflanze wieder ersetzt; durch die Verdauung gehen sie in Blut über, aus welchem sich alle Organe stündlich neu produciren. Alle Mineralsubstanzen, welche die assimilirten, organischen Stoffe der Nahrung begleiteten, treten auf den Secretionswegen aus dem Körper aus, die unlöslichen durch den Darmkanal, die löslichen durch die Harnblase. Bei den Grasfressern werden neben den unlöslichen Mineralkörpern noch eine Menge anderer, ebenfalls von den Pflanzen gelieferter Substanzen, als Holzfaser, Chlorophyl, Wachs u. dgl., welche nicht verdaubar sind, durch den Darmkanal entfernt. Die festen Excremente der Fleischfresser enthalten fast lediglich die anorganischen Bestandtheile der genossenen Nahrung. Die Faeces des Hundes sind reiner

phosphorsaurer Kalk, dem kaum ein Procent organischer Materie beigemischt ist.

Wir haben demnach in den festen und flüssigen Excrementen des Thieres die Asche der Speisen, welche ihm zur Nahrung gedient haben; die Faeces enthalten die in Wasser unlöslichen Aschenbestandtheile, der Harn die löslichen, die Alkalien, ihre Verbindungen mit Phosphorsäure u. s. w.

Folgende Analysen geben einigen nähern Aufschluss über die Natur der Mineralbestandtheile, welche in verschiedenen Thierexcrementen enthalten sind. Neben der Zusammensetzung der Menschen-, Pferde- und Kuh-Excremente mag hier die Analyse des Guano einen Platz finden, weil man diesen Dünger namentlich in England in grösserer Menge anwendet. Er besteht aus dem Kothe von Seevögeln, welcher den Boden der kleinen Südseeinseln: Chinche, Iza, Ilo, Arica u. s. w. in hohen Schichten überdeckt. Man führt diesen Dünger, welcher schon seit langen Zeiten die dürren Sandfelder Perus befruchtet, in ganzen Schiffsladungen nach Europa.

Analyse der Menschenkothasche von Berzelius.

Phosphorsaurer Kalk » Bittererde Spuren von Gyps . . .	66,66
Schwefelsaures Natron . » Kali . . Phosphorsaures Natron .	5,53
Kieselsäure	10,66
Kohle und Verlust . .	12,00

Analyse der Pferdekothasche von Jakson.

Phosphorsaurer Kalk . .	5,00
Kohlensaurer Kalk . .	18,75
Phosphorsaure Bittererde Phosphorsaure Natron	36,25
Kieselsäure	40
	100,00

Analyse der Kuhkothasche von Haidlen.

Phosphorsaurer Kalk . .	10,9
Phosphorsaure Bittererde	10,0
Kieselsäure	63,7
Phosphorsaures Eisenoxyd	8,5
Kalk	1,5
Gyps	3,1
Chlorkalium	
Kupfer	
Verlust, Kohle	1,3
	100,0

Digitized by Google

Analyse des Menschenharns von Berzelius.

Harnstoff	30,10
Freie Milchsäure? . .	17,14
Milchsaures Ammoniak? .	
Fleischextract	
Extractivstoffe	
Harnsäure	1,00
Harnblasenschleim . . .	0,32
Schwefelsaures Kali . .	3,71
Schwefelsaures Natron .	3,16
Phosphorsaures Natron .	2,94
Doppeltphosphors. Ammoniak	1,65
Kochsalz	4,45
Salmiak	1,50
Phosphorsaure Bittererde und Kalk.	1,00
Kieselsäure	0,03
Wasser	933,00
	1000,00

Analyse des Kuhharns von Brande.

Phosphorsaurer Kalk . .	30
Chlorkalium	150
Chlorammonium	
Schwefelsaures Kali . . .	60
Kohlensaures Kali . . .	40
» Ammoniak .	
Harnstoff	40
Wasser	650
Verlust	30
	1000

Analyse des Pferdeharns von Vauquelin und Fourcroy.

Kohlensaurer Kalk . . .	11
Kohlensaures Natron . .	9
Benzoësaures Natron . .	24
Chlorkalium	9
Harnstoff	7
Wasser und Schleim . .	940
	1000

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Zusammensetzung des Guano.

	Guano von Liverpool. Bartels.	Guano von Lima. Völckel.
Salmiak	6,500	4,2
Oxalsaures Ammoniak	13,351	10,6
Harnsaures Ammoniak	3,244	9,0
Phosphorsaur. Ammoniak	6,250	
Wachsartige Materie	0,600	
Schwefelsaures Kali	4,227	5,5
Schwefelsaures Natron	1,119	3,8
Phosphorsaur. Ammoniak Magnesia	4,196	2,6
Chlornatrium	0,1	
Phosphorsaurer Kalk	9,940	14,3
Oxalsaurer Kalk	16,360	7,0
Thonerde	0,104	
In Salpetersäure unlöslicher Rückstand	5,800	4,7
Verlust (Wasser, Ammoniak, unbestimmte, organische Materien	22,718	32,3
	100,000	100,0

Halten wir den oben aufgestellten Grundsatz fest, dass die anorganischen Bestandtheile der Thierexcremente nichts Anders als Pflanzenaschen sind, so bedarf es eigentlich keiner Analysen derselben mehr. Diese Analysen werden jedesmal zu anderen Resultaten führen, wenn andere Nahrung genossen wurde. In jedem einzelnen Falle können wir aus dem Gewichte dieser Nahrung, aus der bekannten Zusammensetzung ihrer Asche mit der gröfsten Schärfe auf die Menge und Zusammensetzung des anorganischen Theils der Excremente schliefsen.

Als Beispiel möge hier eine Vergleichung der Mengen Mineralsubstanzen Platz finden, welche Pferde und Kühe im Futter verzehren und in den Excrementen wieder ausstofsen. Bei der Berechnung sind Boussingault's Bestimmungen zu Grunde gelegt.

Vom Pferde werden aufgenommen:

	Bodenbestandtheile.
In 15 Pfd. Heu	18,61 Unzen.
» 4,42 » Hafer	2,46 »
Wasser	0,42 »
	21,49

Vom Pferde werden ausgestofsen:

	Bodenbestandtheile.
Im Harn	3,51 Unzen.
Faeces	18,36 »
	21,87

Digitized by

Von der Kuh werden aufgenommen:

	Bodenbestandtheile.	
In 30 Pfd. Kartoffeln	6,67	Unzen.
Grummet	20,20	»
Getränk	1,6	»
	28,47	

Von der Kuh werden ausgestofsen:

	Bodenbestandtheile.	
Im Harn	12,29	Unzen.
Faeces	15,36	»
Milch	1,80	»
	29,45	

Zu einer ähnlichen Uebereinstimmung würde man bei einer Vergleichung der Zusammensetzung der Asche der genossenen Pflanzen und der Excremente gelangen.

Aus der oben aufgestellten Definition der Thierexcremente fliefst eine Folgerung von der gröfsten Wichtigkeit.

Führen wir in der That in den Thierexcrementen der kommenden Pflanzengeneration die Asche der vorhergegangenen zu, so müssen die Excremente irgend eines Thieres derjenigen Pflanze die naturgemäfseste Nahrung gewähren, welche dem Thiere zur Speise gedient hat.

Im Kothe der Schweine, welche mit Erbsen und Kartoffeln gefüttert wurden, haben wir das geeignetste Mittel, einer neuen Erbsen- und Kartoffelernte die nöthigen Bodenbestandtheile zu liefern. Ebenso werden die Mineralbestandtheile der Excremente des Rindviehs, des Kaninchens, der Taube, die von dem Heu und den Rüben, von den Gemüsepflanzen, von den Körnerfrüchten stammen, welche diese Thiere gefressen haben, den Boden am besten zu einem neuen Anbau von Rüben, Gemüsepflanzen und Körnerfrüchten vorbereiten. Der Menschenkoth wird das geeignetste Düngemittel für alle Samenfrüchte abgeben.

Es ist im Vorhergehenden erwähnt worden, dass, während der Kohlenstoff und Wasserstoff der Gebilde an die Atmosphäre zurückgeht, der Stickstoff derselben als Harnstoff in den flüssigen Excrementen aus dem Organismus austritt.

In dem Miste haben wir demnach, neben den Mineralsubstanzen der Nahrung und der Streu auch den aus dem Thierkörper ausgetretenen Stickstoff, wir haben ferner in demselben eine gewisse Menge organischer Materien, welche theils von unverdaut abgegangenen Futtertheilen, theils ebenfalls von der Streu abstammt.

Diesem Gehalte nun an Kohlenstoff, vorzugsweise aber an Stickstoff wurden lange Zeit hindurch die wirksamen Eigenschaften des thierischen Düngers zugeschrieben. Es kann nicht auffallen, dass man diesem Stickstoffgehalte einen so wesentlichen Antheil an der Förderung der Pflanzen zuschrieb, zu einer Zeit, in welcher das Vorhandenseyn von Ammoniak in der Atmosphäre noch nicht nachgewiesen war, allein noch in der neuesten Zeit haben Boussingault und Payen[1]) eine ausgedehnte

[1]) Mémoire sur les engrais et leurs valeurs comparées. Ann. de chim. et de phys. 3me serie. T. III. p. 65 et T. VI. p. 449.

Digitized by Google

Untersuchung über verschiedene Düngerarten veröffentlicht, deren Basis der Grundsatz ist, dass der Werth eines Düngers in directem Verhältnisse zu seinem Stickstoffgehalte stehe. Von diesem Grundsatze ausgehend, haben Boussingault und Payen den Stickstoffgehalt einer sehr grofsen Anzahl von Düngerarten bestimmt und ihre Resultate in Tabellen zusammengestellt.

Eine einseitigere Auffassung der Düngerfrage kann kaum gedacht werden. Es kann nicht geleugnet werden, dass der Kohlenstoff und Stickstoff des Düngers einen gewissen Antheil an der Förderung der Vegetation nimmt, allein sie sind nicht die eigentlich wirksamen Bestandtheile desselben.

Eine gleiche Fläche Culturfeld, Waldboden und Wiesenland kann jährlich ein gleiches Gewicht an Kohlenstoff hervorbringen. Der Kohlenstoff, den uns der Wald, die Wiese liefert, kann nur aus der Atmosphäre stammen, wir haben dem Boden keinen kohlehaltigen Körper zugeführt.

Aus der bekannten Zusammensetzung des Heus und der Culturpflanzen lässt sich berechnen, in welchem Verhältniss wir Kohlenstoff und Stickstoff in diesen Pflanzen ernten.

Nach einer solchen Berechnung erhalten wir auf 1000 Pfd. Kohle

auf einer Wiese im Heu	32,8	Pfd.	Stickstoff,
auf dem Culturlande in Weizen .	21,5	»	»
» » » » Hafer . . .	22,3	»	»
» » » » Roggen . .	15,2	»	»
» » » » Kartoffeln.	34,1	»	»
» » » » Runkelrüb	39,1	»	»
» » » » Klee	44,	»	»
» » » » Erbsen . .	62,	»	»

Diese Zahlen führen zu dem höchst merkwürdigen Resultate, dass:

1) die Stickstoffernte von einem Wiesenfelde, dem wir keinen Stickstoff zuführen, gröfser ist, als die Menge Stickstoffs, welchen ein Hafer-, Weizen- oder Roggenfeld uns producirt;

2) dass unter den Culturpflanzen, Kartoffeln und Rüben, welche nach den Erfahrungen aller Landwirthe reichlich gedüngt werden müssen, dessen ungeachtet weniger Stickstoff liefern, als Klee und Erbsen, welche man nicht mit Thierexcrementen zu düngen braucht.

Von Boussingault liegen Angaben vor über die relativen Kohlenstoff- und Stickstoffquantitäten, welche er in Form von Kartoffeln, Weizen, Rüben, Erbsen und Klee (Kali-, Kiesel- und Kalkpflanzen), in drei verschiedenen Fruchtumläufen, von zwei zu fünf und einem zu sechs Jahren auf seinem Landgute erntete. Nimmt man aus den Verhältnisszahlen der Kohlenstoff- und Stickstoffproduction in den verschiedenen Umläufen das arithmetische Mittel, so ergiebt sich, dass auf je 1000 Gew.-Thle Kohlenstoff 31,3 Gew.-Thle. Stickstoff geerntet wurden. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Productionsverhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff der Wiesen (1000 : 32,8), so finden wir eine beinahe vollkommne Uebereinstimmung; es wurden also in 16 Jahren von gedüngtem und ungedüngtem Lande gleiche Gewichte Stickstoff erhalten.

Wenn man die grofse Anzahl von Ernten bedenkt, welche in Virginien von einem Boden weggenommen wurden, dem man keinen Dünger zuführte, wenn man erwägt, dass man in manchen Gegenden Un-

Digitized by Google

garns seit undenklichen Zeiten ohne Zufuhr von Dünger Weizen und Taback baut, welchen ungeheuern Stickstoffgehalt müssten wir dem Boden dieser Gegenden zuschreiben, wenn er den Stickstoff des geernteten Weizens und Tabacks geliefert haben sollte?

Die Wiesen Hollands, die Almen der Schweiz und Tyrols produciren jährlich enorme Summen von Stickstoff, welche in der Form von Käse in den Handel gebracht werden, dem Boden also verloren gehen. Wo, kann man fragen, stammt dieser Stickstoff her? Er kann nicht aus den Excrementen der Kühe kommen, welche diese Triften beweiden, ihr Stickstoffgehalt ist ein Erzeugniss derselben Wiese, welche ihn in den Futtergräsern liefert, die den Kühen zur Nahrung dienten.

Eine ähnliche Frage knüpft sich an die unwandelbare Fruchtbarkeit Aegyptens, welches die Stickstoffproduction seiner Felder Jahrhunderte lang in der Form von Salmiak nach Europa sandte.

In manchen fruchtbaren Gegenden des Rheinlandes führt man dem Felde nur nach je 9 Jahren Dünger zu. Ist es denkbar, dass der Boden nach dem 6ten, nach dem 8ten Jahre noch Stickstoff enthalte, wenn man die Flüchtigkeit des zugeführten kohlensauren Ammoniaks in Erwägung zieht?

Aber in den meisten Fällen führen wir unsern Feldern nur einen verhältnissmäfsig geringen Antheil des Stickstoffs zu, welcher ursprünglich in den Thierexcrementen enthalten war. Wir bringen sie in der Regel nicht frisch, wie sie aus dem Thierkörper kommen, auf die Aecker, sondern erst nachdem sie in der Miststätte einen Gährungsprocess erlitten haben. Hierbei geht aber ein grofser Theil des Ammoniaks verloren. Niemand bestreitet die Thatsache, dass gefaulter, thierischer Dünger eine viel energischere Wirkung ausübt, als ein gleiches Gewicht frischen Mistes, und doch ist in letzterm der Stickstoffgehalt geringer. Ein Vergleich aber der in beiden enthaltenen Mengen Pflanzenaschen löst das Räthsel. Nach Bestimmungen von Boussingault [1]) enthält frischer Kuhkoth in 100 Theilen:

Wasser		85,900
Verbrennliche Substanzen	12,352	14,100
Asche	1,748	
		100,000

Stallmist ein halbes Jahr alt:

Wasser		79,3
Verbrennliche Substanzen	14,04	20,7
Asche	6,66	
		100,0

In den grofsen Städten Frankreichs und Englands werden die Excremente der Menschen aufs sorgfältigste gesammelt. Ein eigener Industriezweig beschäftigt sich damit, denselben eine Form zu geben, die sie für einen Handelsartikel geeignet macht. Sie werden zu dem Ende an der Luft getrocknet. Schon der Geruch dieses getrockneten Menschenkothes, welcher unter dem Namen Poudrette verkauft wird, deutet darauf hin, dass der gröfste Theil des Ammoniaks entwichen ist. In manchen Poudrette-Fabriken aber versetzt man den Koth geradezu mit Kalk, welcher

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. p. 237.

Digitized by Google

alle vorhandenen Ammoniaksalze zersetzt und somit die letzten Spuren von Stickstoff austreibt; und doch ist die Poudrette als Dünger allgemein geschätzt.

Betrachtungen, wie die vorstehenden, bedürfen keines weitern Commentares, sie zeigen auf eine unabweisbare Art, dass wir in bei weitem den meisten Fällen die Atmosphäre als die einzige Stickstoffquelle der Pflanzen zu betrachten haben, dass der Stickstoffgehalt des Düngers im Verhältniss zu seinen anorganischen Bestandtheilen eine untergeordnete Rolle spielen muss.

Nichts desto weniger kann nicht geleugnet werden, dass Zufuhr von Kohle und Stickstoff in vielen Fällen der Cultur von besonderm Interesse ist.

Denken wir uns ein Feld, das alle Mineralbestandtheile, deren die Pflanze bedarf, in reichlichster Menge enthält, dem aber aller Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt gänzlich abgeht. Eine Aussaat Getreide wird, wenn anders Luft, Wasser und geeignete Temperatur nicht fehlen, eine reichliche Ernte liefern; allein wir werden nicht das Maximum des möglichen Ertrags gewinnen.

Ein gesteigerter Verbrauch erheischt eine gesteigerte Production. Die Aufgabe der Cultur ist es, die Production auf die äufserste Höhe zu treiben.

Bei der kurzen Zeit, auf welche die Dauer unserer Culturpflanzen eingeschränkt ist, können wir das Maximum ihrer Ausbildung nur dadurch erreichen, dass wir ihnen zu der Kohlensäure, zu dem Ammoniak, welches sie aus der Atmosphäre schöpfen können, noch eine additionelle Zufuhr von Kohlensäure und Ammoniak in dem Boden eröffnen. Durch die in dem Erdreich zurückbleibenden Wurzeln, durch die mannichfaltigen Secretionen der vorhergehenden Pflanzengeneration sind unsere Culturfelder stets mit einer hinreichenden Menge kohlenstoffhaltiger Materien (Humus) versehen, welche bei ihrer Verwesung den Wurzeln der jungen Pflanze eine reichliche Kohlensäure-Atmosphäre darbieten (s. Art. Dammerde). Es genügt also, dass wir den Stickstoff, welcher den Pflanzen in dem Ammoniak der Atmosphäre zur Disposition steht, noch durch den Stickstoff der thierischen Excremente vermehren.

Aus dem Gesagten erhellt, welchen Werth die thierischen Excremente für die Agricultur besitzen, da sie richtig behandelt, unseren Aeckern alle Elemente liefern, welche nicht nur eine naturgemäfse Entwickelung der Pflanzen, sondern auch noch eine künstliche Steigerung ihrer Ausbildung bedingen. Die thierischen Excremente sollten daher, um einem Verluste an Ammoniak vorzubeugen, in gut bedeckten Mistgruben aufbewahrt und, wenn man ein Maximum ihrer Wirkung erlangen wollte, frisch mit einer wohlfeilen Mineralsäure besprengt werden. Alles Ammoniak würde sich der Landwirth auf diese Weise für seine eigenen Culturpflanzen erhalten, während es bei der gewöhnlichen Verfahrungsweise zum gröfsten Theile in die Atmosphäre entweicht und seinen Nachbaren dieselben Vortheile bringt, wie ihm selber.

Sobald man sich über das wahre Princip des Düngens, über die eigentlich wirksamen Bestandtheile der thierischen Excremente ins Klare gesetzt hat, kann auch die Erfahrung nicht mehr auffallen, dass der thierische Dünger durch andere Düngmittel ganz oder theilweise ersetzt werden kann.

Schon die Römer waren mit der Aschendüngung bekannt; Palladius sagt, dass bei Anwendung von Holzasche ein Acker nur erst nach 5 Jahren wieder gedüngt zu werden brauche, und Cato räth den Theil der Ernte, welchen man nicht selber brauchen oder vortheilhaft verkaufen könne, auf den Feldern wieder zu verbrennen. Die Gegenwart hat die Anwendung der Asche zum Düngen der Felder und besonders der Wiesen auf's vollkommenste anerkannt. Man scheut keinen Aufwand, keine Mühe, um sie zu erhalten. In der That kann nur wenig daran gelegen seyn, ob die Pflanzen, deren Asche wir den Feldern zurückgeben, im Leibe der Menschen und Thiere oder ob sie in einem Ofen verbrannt worden sind.

Je nach den verschiedenen Pflanzengattungen, von denen die Asche stammt, muss ihr Werth als Dünger einem ebenso grofsen Wechsel unterworfen seyn, als die Excremente verschiedener Thierklassen. Vergleichen wir den Gehalt verschiedener Pflanzenaschen an den für die Zwecke der Agricultur so unentbehrlichen, phosphorsauren Salzen, so ergiebt sich, dass, um dem Boden gleiche Mengen dieser Salze zu ersetzen, sehr ungleiche Quantitäten der verschiedenen Aschen angewendet werden müssen.

Es enthalten in 100 Theilen:

Buchenholzasche	20,	Th.	phosphorsaure	Salze.
Pappelholzasche	16,75	»	»	»
Fichten- oder Tannenholzasche .	9—15	»	»	»
Haselnussholzasche	12	»	»	»
Eichenholzasche	4—5	»	»	»

Diese Zahlen veranschaulichen hinlänglich, wie ungleich der Werth der Asche des Eichen- und des Buchenholzes ist.

Aus der bekannten Zusammensetzung der Asche des Weizenstrohes und der Weizenkörner läfst sich berechnen, dass wir in 100 Pfunden Buchenholzasche dem Felde eine Quantität Phosphorsäure geben, hinreichend zur Bildung von 4000 Pfd. Stroh und 2000 Pfd. Körnern.

Neben den phosphorsauren Salzen enthalten die meisten Holzaschen grofse Mengen von Kieselsäure und Kali und zwar meist gerade in dem Verhältniss, wie sie im Stroh vorkommen, 1 — 2 Aequivalente Kali auf 10 Aequivalente Kieselsäure. Beide ersetzen einen Hauptbestandtheil der Excremente unserer grasfressenden Hausthiere.

Dasselbe Kalisilicat ist neben schwefelsaurer Kalkerde in der Asche der Braunkohlen enthalten, es ist ein nie fehlender Begleiter der verschiedenen Torfaschen, wodurch sich die erfolgreiche Anwendung dieser Substanzen in der Landwirthschaft erklärt.

Seit undenklichen Zeiten sammelt man an den Küsten der Bretagne sorgfältigst alle Pflanzen aus der Familie der Algen, welche die Wellen an die Küste treiben. In gewissen Jahreszeiten hält man eine förmliche Ernte dieser Pflanzen, indem man sie mit Hülfe schneidender Rechen von den Felsen loskratzt und auf Flöfsen an's Ufer schafft. Diese Algen werden frisch oder geröstet auf die Aecker gebracht, und bilden unter dem Namen Goëmon einen nicht werthlosen Handelsartikel jener Gegenden. Wenn man erwägt, dass diese Pflanzen bei der Verkohlung das Salzgemenge liefern, welches unter dem Namen Varecsoda bekannt ist, so kann man sich über die Wirkungsweise derselben nicht täuschen. Wir besitzen in ihnen ein Mittel, um die für unsere

Felder nützlichen Mineralbestandtheile des Meeres auf eine wenig kostspielige Weise zu sammeln. An den Küsten Schottlands und Irlands werden diese Seegräser (Sea-weeds) zu ähnlichen Zwecken verwendet.

In manchen Gegenden Toscana's, welche ihrer von menschlichen Wohnungen und gebahnten Wegen entfernten Lage halber sich wenig zur Ausfuhr voluminöser Ernten eignen, besäet man das Land mit Lupinen, deren Früchte man im Herbste erntet und, nachdem man sie durch Sieden mit Wasser oder schwaches Rösten ihres Keimungsvermögens beraubt hat, im Frühjahr als Dünger verwendet. Man sammelt auf diese Weise die nützlichen Mineralbestandtheile des Erdreichs in Gegenden, wo sie Niemand Vortheil bringen, um sie in der Nähe volkreicher Städte, wo ein immenser Verbrauch stattfindet, dem Boden wieder zu geben.

Auf denselben Principien beruht die vortheilhafte Anwendung mancherlei Abfälle, welche die industrielle Verarbeitung verschiedener Pflanzenstoffe liefert. In der Nähe von Runkelrübenzucker- und Stärkefabriken bringt man das Runkelrüben- und Kartoffelmark, welches nicht zur Fütterung verwendet wird, mit dem besten Erfolge auf die Felder. In diesem Marke ist, neben Zellgewebe und Albumin, die gröfsere Menge der Mineralsubstanzen enthalten, welche die Runkelrübe, die Kartoffelpflanze dem Boden entzog. Dasselbe gilt von dem Marke der Weintrauben, der Oelpflanzen (Oelkuchen) und den Malzabfällen, welche die Bierbrauereien liefern. Alle diese Substanzen enthalten Stickstoff in verschiedenen Verhältnissen, allein ihre düngende Wirksamkeit liegt vorzugsweise in ihrem Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, welche dem Boden zurückgegeben werden.

Mit ebenso grofsem Vortheil, wie die Ueberbleibsel der Pflanzen, werden die Reste des thierischen Organismus als Dünger verwendet. Der Thierkörper ist in dieser Beziehung als ein Reservoir zu betrachten, in welchem von der frühesten Jugend an bis zur vollkommnen Entwickelung eine gewisse Summe von Bodenbestandtheilen angesammelt wird. Mit dem Absterben des Thieres werden diese Bestandtheile, welche von dem Pflanzenreiche stammten, zur Ernährung einer neuen Anzahl von Pflanzengenerationen wieder disponibel. In dem Blute der Thiere, in Haut und Sehnen, in Wolle, Haaren, Klauen und Horn führen wir sie auf unsere Aecker zurück.

Der überall anerkannte hohe Werth der Knochen als Düngmittel erhellt, wenn man bedenkt, dass in 8 Pfd. Knochen dem Boden eine Quantität Phosphorsäure zugeführt wird, welche dem Gehalt einer Ernte von 1000 Pfd. Heu oder Weizenstroh, oder von 400 Pfd. Weizen- oder Haferkörnern entspricht.

In England werden jährlich ganze Schiffsladungen Knochen von dem Continente eingeführt, gemahlen und zum Düngen der Aecker verwendet.

In manchen Gegenden düngt man die Felder mit den Fischen, welche von dem Meere ausgespieen werden. In Cornwall benutzt man zu diesem Zwecke allgemein und mit dem besten Erfolg die schlechten Sardellen, und in den Morästen von Lincolnshire, Cambridgeshire und Norfolk fängt man eine kleine Art von Fischen in so grofser Menge, dass sie durchgehends zum Düngen der umliegenden Ländereien verwendet werden. Das wirksame Princip in diesem Dünger, den man allgemein für sehr dauernd und nachhaltig hält, kann nichts Anderes, als der grofse Reichthum an phosphorsaurem Kalke seyn, welcher dem

Felde in den Gräten der Fische zugeführt wird. Die Karpfengräten enthalten nach Merat Guillot 45 pCt. phosphorsauren Kalkes.

Demselben Bestandtheil ist die ausgezeichnete Düngkraft zuzuschreiben, welche man in Frankreich an der Thierkohle der Raffinerien (noir animal) erprobt hat. Diese Thierkohle, wie sie zum Düngen verwendet wird, besteht aus nichts Anderem, als verkohlten Knochen, welche durch das Blut, das zur Klärung des Saftes dient und in den Kesseln sich coagulirt, zusammengeballt werden. Dieses Gemenge enthält nicht nur den phosphorsauren Kalk der Knochen in hohem Grade fein zertheilt, es vereinigt alle übrigen anorganischen Bestandtheile des Blutes in sich, sowie eine stickstoffreiche Kohle, deren Verwesung und Fäulniss der Pflanze gleichzeitig eine reiche Quelle von Kohlensäure und Ammoniak bietet.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es kaum der Erwähnung mehr, dass alle die erwähnten, mineralischen Bestandtheile, die Alkalien, die schwefelsauren und phosphorsauren Salze, welche wir in der Pflanzenasche oder in der Asche der Thiere unseren Feldern wiedergeben, dieselbe Bedeutung für die Vegetation behalten, wenn wir sie auf anderm Wege gewinnen. Künstlich dargestellte schwefelsaure Salze müssen dieselbe Wirkung ausüben, wie die schwefelsauren Salze im Urin, kieselsaures Kali und phosphorsaure Kalkerde, welche wir in der Form verwitterten Feldspaths oder Apatits der Pflanze bieten, sie werden ihr die nämlichen Dienste leisten, wie dieselben Salze, welche wir ihnen im thierischen Dünger zuführen. Schon seit den ältesten Zeiten sind die düngenden Eigenschaften mancher leicht verwitterbaren Thonerdesilicate, des Mergels und ähnlicher Mineralien bekannt. Die Griechen wendeten eine solche Substanz an, die sie λευκαργιλλον nannten, und Varro erwähnt, dass er auf seinen Kriegsfahrten in Gallia transalpina die Aecker mit einem weifsen, fossilen Thon bestreut gesehen habe. Noch heute ist das Mergeln der Felder eine ganze gewöhnliche Düngungsweise. Hier verdienen auch die verschiedenen Arten von Flusssand und Meeresschlamm erwähnt zu werden, die man in vielen Gegenden, z. B. in der Bretagne, zur Verbesserung der Felder anwendet.

Einer der gewöhnlichsten mineralischen Dünger ist der Gyps. Seine Wirkung auf die Vegetation ist eine indirecte. Alles kohlensaure Ammoniak, welches Regen und Schnee des Winters auf ein Feld herabführen, das man im Herbste mit Gyps überstreut hat, wird in diesem Felde bis zum Frühling aufgespeichert. Kohlensaures Ammoniak und schwefelsaure Kalkerde zersetzen sich wechselseitig, es bildet sich kohlensaurer Kalk und der jungen Pflanze steht im Frühjahr eine reichliche Menge schwefelsauren Ammoniaks zu Gebote.

Zu den indirecten Düngern, wenn ich mich dieses Ausdrucks bedienen darf, gehört ferner der Kalk. Schon oben wurde bemerkt, dass die meisten Felder den gröfsern Theil der dem Pflanzenleben nöthigen Bestandtheile und oft in sehr reichlicher Menge enthalten. Allein diese Mineralsubstanzen finden sich häufig nicht in dem Zustande vor, in welchem sie von den Pflanzen aufgenommen werden können. Ein feldspathhaltiger Boden enthält kieselsaures Kali genug, um eine lange Reihe von Jahren hindurch die Halme unserer Getreidepflanzen mit diesem Salze zu versehen, allein der Feldspath ist ein Mineral, welches so unlöslich ist, dass es der Einwirkung der stärksten Säuren trotzt.

Was aber selbst durch die stärksten Säuren nicht bewirkt werden

Digitized by Google

kann, ist dem vereinten Angriffe der atmosphärischen Agentien, des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Wassers möglich, wenn derselbe längere Zeit hindurch in Thätigkeit bleibt. Durch diesen Angriff erleiden die Felsarten der Erdoberfläche eine Veränderung, welche man mit dem Namen Verwitterung bezeichnet. Die Bestandtheile derselben werden löslich und für die Pflanze assimilirbar.

In einem Boden, der reich ist an verwitterbaren Gesteinen, werden demnach die Mineralsubstanzen, welche wir in der Erndte wegnehmen, durch die Einwirkung der Atmosphäre auf die Felsarten allmälig wieder ersetzt. Die längere oder kürzere Zeit, in welcher dieser Ersatz erfolgt, ist abhängig von dem Grade der Verwitterbarkeit der verschiedenen Gesteine, welche den Boden constituiren; nach ihm bestimmt sich die veränderliche Dauer der Perioden, nach welchen in verschiedenen Gegenden die Brache eintritt, ein ebenfalls veränderlicher Zeitabschnitt, während dessen das Feld ausruhen muss, bis sich durch Verwitterung die zur Erzeugung neuer Erndten erforderlichen, löslichen Bodenbestandtheile in ihm wieder angesammelt haben.

Eine Beschleunigung der Verwitterung muss hiernach vom höchsten Interesse für den Landwirth seyn. Sie wird erreicht durch die fleifsige Bearbeitung des Bodens. Der Zweck des Pflügens, Eggens u. s. w. ist kein anderer, als der Atmosphäre eine möglichst grofse Anzahl von Angriffspunkten darzubieten. Aehnlich dem Chemiker, der das aufzuschliefsende Mineral in den Zustand der höchsten Vertheilung bringt, lockert der Ackersmann sein Feld auf, damit die Verwitterung sich schnell über eine möglichst grofse Oberfläche verbreite.

Allein sorgfältige Behandlung des Bodens ist es nicht allein, welche die Aufschliefsung seines Reichthums für die Pflanze beschleunigt, auch chemische Mittel können zur Erreichung dieses Zweckes mitwirken.

Ein solches Mittel ist vor allen übrigen der Kalk. Die Anwendung gelöschten Kalkes als Düngmittel ist in manchen Gegenden Englands allgemein verbreitet, seine Wirksamkeit auf die Entwickelung der Vegetation dort vollkommen anerkannt. In welcher Weise macht sich diese Wirkung geltend? Versuche, die von Fuchs eines ganz andern Zwecks halber, zur Aufklärung nämlich der Natur der hydraulischen Kalke angestellt worden sind, gestatten in dieser Beziehung keinen Zweifel. Töpferthon oder Pfeifenerde mit Wasser angerührt, wird beim Vermischen mit Kalkmilch sogleich dicker, was hinlänglich eine chemische Action bekundet. Ueberlässt man ein solches Gemenge einige Monate sich selbst, so findet man, dass durch die Einwirkung des Kalkes das Thonerdesilicat förmlich aufgeschlossen wurde, es bildete sich kieselsaure Kalkerde und neben der Thonerde wurde der ganze Gehalt an Alkalien, welche diese Thone fast immer begleiten, in Freiheit gesetzt. Der Kalk, den wir im Herbste auf unsere Aecker bringen, der den ganzen Winter über durch Schnee und Regen befeuchtet, mit dem Gesteine des Bodens in Berührung bleibt, seine Wirkung ist keine andere, als die oben bezeichnete.

Kalk- und Mergeldüngung unterscheiden sich also nur darin von einander, dass wir dem Boden in letzterm sowohl die Silicate als den Kalk zuführen, der auf sie wirken soll, während die erstere Düngungsweise das Vorhandenseyn der Kieselsäureverbindungen in der Ackerkrume voraussetzt.

Dieselben Veränderungen, welche die erwähnten Silicate in Berührung mit Wasser und Kalk erleiden, kann auch durch die Einwirkung hoher Temperaturen eingeleitet werden. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, haben zu dem Resultat geführt, einen steifen Thonboden, der obgleich überreich an Kieselsäure und Alkalien, dennoch vollkommen steril war, durch Brennen für den Anbau zu gewinnen. Eine solche Bearbeitung des Bodens ist im Grofsen begreiflich nicht wohl ausführbar, allein man kann aus den bezeichneten Versuchen die Vortheile ermessen, welche erlangt werden müssen, wenn man den Mergel, statt wie er bricht, im gebrannten Zustande auf die Felder führt.

Keines der zuletzt angeführten Ersatzmittel bietet ein vollkommenes Surrogat für den thierischen Dünger, weil in ihm eben alle Bedingungen vereinigt sind, um den Verbrauch des Feldes sowohl zu decken, als auch durch die Gegenwart des Stickstoffs den Ertrag zu einem Maximum zu steigern Durch die sogenannten mineralischen Dünger können wir den Boden mit einem überschwänglichen Vorrath von assimilirbaren Verbindungen der Kieselsäure mit den Alkalien versehen und einzelne Separatzwecke der Cultur können hierdurch immerhin erreicht werden, wenn auch der Boden keine phosphorsauren Salze enthält; allein die Erzielung von Pflanzen, welche zur Ernährung des Thieres dienen sollen, ist auf einem solchen Boden nicht gedenkbar. Man kann annehmen, dass auch ohne die Gegenwart von phosphorsauren und schwefelsauren Salzen Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff der Atmosphäre durch die in der Pflanze befindlichen Alkalien zur Bildung von Holz, Zucker, Amylon und dergl. verwendet werden, allein die Blutbestandtheile werden ohne ihre Gegenwart nicht erzeugt, der Zweck der thierischen Ernährung nicht erreicht. Nun enthalten zwar die meisten Bodenarten nachweisbare Mengen von phosphorsauren Salzen, allein diese Mengen sind meist aufserordentlich gering und man begreift, welche Sorgfalt der Landwirth darauf zu verwenden hat, um einer Erschöpfung seiner Aecker an diesen Salzen vorzubeugen, welcher Werth in dieser Beziehung den Thierexcrementen und der Pflanzenasche beizulegen ist.

In der neuesten Zeit ist die Anwendung salpetersaurer Salze als Düngmittel, besonders der Wiesen, von verschiedenen Landwirthen angepriesen worden.

Manche haben hieraus den Schluss ziehen wollen, dass die Salpetersäure ein allgemeines und wesentliches Ernährungsmittel der Pflanzen sey. Ein solcher Schluss ist durchaus unbegründet.

Unzählige Erfahrungen, welche bei der Salpetergewinnung gemacht wurden, haben zu der Gewissheit geführt, dass sich die Salpetersäure in den Plantagen niemals ohne Mitwirkung thierischer Substanzen bildet und dass der Stickstoff derselben niemals direct in Salpetersäure verwendet wird, sondern, dass ihrer Erzeugung jedesmal erst Fäulniss der stickstoffhaltigen Materien, d. h. Ammoniakbildung vorausgehen muss.

Wenn wir daher in einem Boden, in welchem sich salpetersaure Salze erzeugen, eine üppige Entwickelung der Vegetation wahrnehmen, so haben wir sie nicht der Salpetersäure zuzuschreiben, sondern der Gegenwart der Alkalien, der phosphorsauren Salze und des Ammoniaks, welche in der verwesenden thierischen Materie dem Erdreich gegeben sind. Die Anwesenheit des Ammoniaks ist sowohl die Ursache der Bildung der Salpetersäure, als auch des kräftigen Pflanzenwuchses.

Die Verwesung des Ammoniaks ist die Hauptquelle der Salpetersäurebildung, die kleine Menge, welche sich durch die Einwirkung der Elektricität auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff bildet, verschwindet dagegen. In dem Wasser der Gewitterregen ist die Salpetersäure auf eine unzweifelhafte Weise nachgewiesen worden, allein ihre Menge ist zu gering, um bestimmbar zu seyn. In den Flüssen, in den Seeen, deren Wasser aus der Atmosphäre stammt, hat man bis jetzt keine salpetersauren Salze gefunden.

Die Annahme, dass eine Pflanze aufgenommene Salpetersäure zersetze und sich ihren Stickstoff aneigne, hat an und für sich nichts Ungereimtes, wenn wir bedenken, dass die Elemente in ihr weniger stark gebunden sind, als in der Kohlensäure oder Schwefelsäure, welche, allgemein nehmen wir es an, von der Pflanze zerlegt werden. Allein die aufserordentlich geringe Menge von Salpetersäure, welche in den bei uns so seltenen Gewitterregen dem Boden zugeführt wird, weist auf eine unzweideutige Art darauf hin, dass sie keine Stickstoffquelle ist, auf welche die Natur das Pflanzenleben angewiesen hat. Bedenken wir ferner, dass es eine Menge von Vegetabilien giebt, in deren Safte man zu allen Zeiten salpetersaure Salze findet, so wird selbst die Zersetzung dieser Säure durch den Organismus der Pflanze unwahrscheinlich und es bleibt in hohem Grade zweifelhaft, ob, wenn salpetersaure Salze überhaupt düngen, der wirksame Bestandtheil nicht vielmehr die Basis, als die Säure ist. *H.*

Dunst s. Dampf Bd. II. S. 427.

Dunstkreis, Dampfkugel s. Atmosphäre Bd. I. S. 536.

Duplicator der Elektricität. Diesen Namen führt eine von Bennet angegebene, sehr sinnreiche Abänderung des Condensators, vermittelst welcher man nicht nur im Stande ist, die einer sehr reichhaltigen aber wenig intensiven Quelle entströmende Elektricität zu verdichten, sondern sogar jede noch so geringe Spur von Elektricität zu jedem beliebigen Grade der Spannung zu vervielfältigen.

Der Duplicator besteht aus drei gewöhnlichen Condensatorplatten *a*, *b* und *c*, von welchen die erste auf dem Goldblattelektrometer sitzt, die zweite von einem isolirenden Fufse getragen wird, die dritte, der Deckel, mit einer isolirenden Handhabe versehen ist. Sie werden in folgender Weise gebraucht. Man stellt *b* auf *a* und berührt ersteres mit dem Finger, letzteres mit dem zu prüfenden, elektrischen Körper; wodurch eine erste Condensirung erhalten wird und zwar wird *b* mit — Elektricität beladen seyn, wenn der Körper positiv elektrisch war. Der Deckel *b* wird hierauf abgehoben, auf *c* gesetzt und dieses mit dem Finger berührt, wodurch — Elektricität fortgeht, + Elektricität gebunden wird. Die Menge dieser auf *c* gebundenen + Elektricität ist, unter Voraussetzung einer grofsen Verdichtungsfähigkeit des Condensators, der in *a* zuerst verdichteten nahe gleich. Eben so viel — Elektricität ist in der Scheibe *b* enthalten. Man verbinde *a* und *c* durch einen kleinen isolirt gehaltenen Auslader und berühre den Deckel, ohne denselben von *c* abzuheben, mit dem Finger. Alle in *a* befindliche Elektricität wird hierdurch nach *c* gezogen und bindet einen verhältnissmäfsigen Antheil — Elektricität auf der obern Platte. In beiden Platten ist daher die anfänglich enthaltene Elektricitätsmenge nahe verdoppelt worden. — Jetzt wird der Deckel auf die Scheibe *a* zu-

rückgebracht und diese zuerst mit dem Finger berührt, dann mit der Scheibe *c* durch den Auslader verbunden, während *b* in leitender Verbindung mit der Erde steht. Die doppelte Elektricitätsmenge, welche in *c* vorräthig war, hat sich durch diese Operation wieder verdoppelt, oder die ursprünglich vorhandene Menge ist vervierfacht worden. Gesetzt, man erhielte hierdurch noch keine genügende Wirkung auf die Goldblättchen, so ist leicht einzusehen, dass die Wiederholung des ganzen beschriebenen Verfahrens die sechzehnfache, eine zweite Wiederholung die vierundsechzigfache ursprüngliche Elektricitätsmenge u. s. f. herbeiführt.

Die Vervielfältigung irgend einer gegebenen Quantität des elektrischen Fluidums mit Hülfe des Duplicators steigt also in einem sehr schnell zunehmenden Verhältnisse und ist wirklich ohne Grenzen. Diese eigenthümliche Beschaffenheit des Apparates ist aber kein Vorzug desselben, sondern vielmehr als eine Unvollkommenheit zu betrachten. Denn da jeder Druck, jede Reibung oder auch nur Berührung zweier Körperflächen, sobald die geringste Ungleichheit zwischen denselben oder selbst nur in der Art des gegenseitigen Eindrucks stattfindet, die Entstehung von Elektricität zur Folge hat, so lässt es sich nicht vermeiden, dass sich nicht in dem Duplicator selbst, schon durch das bloſse Hin- und Hertragen der Deckelplatte, Elektricität erzeugen und nach und nach verstärken sollte. In der That findet man, dass dieses Instrument nach ungefähr 10maligem Wiederholen seines Spiels eine starke elektrische Ladung annimmt, selbst wenn ihm direct nicht die geringste Spur von Elektricität mitgetheilt wurde.

Aus diesem Grunde sind die Anzeigen des Duplicators nicht ganz zuverlässig, und derselbe wird nur unter den Händen eines gewandten und umsichtigen Experimentators zu einem bei feineren elektrischen Untersuchungen brauchbaren Instrumente. *B.*

Durchseihen s. Coliren.

Durchsichtigkeit (*Pellucidítas*), die Fähigkeit gewisser Körper, das Licht hindurchzulassen, oder, im Sinne der Undulationstheorie gesprochen, den Lichtwellen einen ungeschwächten Durchgang durch ihre Masse hin zu verstatten. Kein Körper, das darf man dreist behaupten, besitzt diese Eigenschaft im absolut vollen Maſse; wir sehen dies schon an dem Wasser und der Luft, die selbst im Zustande gröſster Reinheit einen Theil des durchgehenden Lichts, wie man sagt, verschlucken; wenn uns dies bei einigen recht klaren Substanzen, z. B. Bergkrystall, nicht so erscheint, so liegt es nur an der zu geringen Strecke, die wir darin, bei der beschränkten Gröſse der Masse, das Licht durchlaufen lassen können. Je weniger ein Körper das durch seine Masse gehende Licht schwächt, desto durchsichtiger ist er, und umgekehrt nähert er sich um so mehr dem Zustande der Trübheit oder Undurchsichtigkeit, je stärker die durch ihn bewirkte Lichtschwächung ist. Erstreckt sich diese Schwächung gleichmäſsig auf alle Farbenstrahlen des natürlichen Lichts, so bleibt dabei der Körper farblos und erscheint nur, je nach dem Grade der Schwächung, weiſslich, grau oder schwarz. Dehnt sich diese Schwächung aber vorzugsweise auf den einen oder den andern Bestandtheil des auf ihn einfallenden zusammengesetzten Lichtes aus, so erscheint er mit einer Farbe, welche aus denjenigen Strahlen besteht, die den relativ freisten Durchgang finden. Daher die Erscheinung, dass ein mit

Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas, welches ein ziemlich homogen rothes Licht mit Leichtigkeit durchlässt, für blaues Licht so gut wie undurchsichtig ist; daher auch die Erscheinung, dass wenn man ein Sonnenspectrum mit einem farbigen Glase betrachtet, gewisse Farben sichtbar sind und andere wiederum nicht. Ueber die Ursache der Durchsichtigkeit können wir uns hier nicht verbreiten, da sie innig mit der Theorie der Licht-Absorption zusammenhängt, die in einen blofs dem chemischen Theil der Physik gewidmeten Werke keinen Platz finden kann. *P.*

Dysluit ist wahrscheinlich nichts als eine Abänderung von Franklinit, dessen Bestandtheile, Thonerde, Eisenoxyd und Oxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd, sich darin finden. *R.*

Dyslysin s. Galle.

Dysodyl s. Bergfleisch Bd. I. S. 753.

E.

Eau de Javelle s. Bleichflüssigkeit Thl. I. S. 862.

Eau de Luce s. Bernsteinöl Thl. I. S. 758.

Ebenholz. Der Stamm von *Diospyros Ebenum* (Fam. *Styraceae*), dessen Heimath Ceylon, Madagascar ist, enthält einen Kern, der glänzend und schwarz ist, dabei äufserst dicht, hart und schwerer als Wasser. Dieses sogenannte Ebenholz hat einen beifsenden Geschmack, verbreitet angezündet einen balsamischen Geruch und man schrieb ihm gleiche Wirkung wie dem Guajakholze zu. Seine Eigenschaften geben ihm einen hohen Werth zu feineren Holzarbeiten. Nach der Analyse von Petersen und Schoedler enthalten 100 Thle. bei 100° getrocknetes Ebenholz: C 49,838, H 5,352, O 44,810. *S.*

Eblanin, Eblanit, Pyroxanthin, gelber, krystallisirbarer, in dem rohen Holzgeist enthaltener, zuerst von Paph beobachteter, von Scanlan beschriebener, von Apjohn und Gregory näher untersuchter Farbstoff[1]).

Formel: $C_{21}H_{18}O_4$.

Zusammensetzung (Apjohn und Gregory):

		in 100 Thln.
21 At. Kohlenstoff	1592,93 . . .	15,67
18 » Wasserstoff	112,32 . . .	5,33
4 » Sauerstoff	400,00 . . .	19,00
1 At. Eblanin =	2105,25 . . .	100,00

[1]) Erdm. Journ. XIII. 70.

Nach Paph erhält man diese Substanz durch Erhitzen des durch Kalkhydrat in rohem Holzgeiste entstehenden Niederschlages als ein gelbes Gas, welches sich in Krystallen beim Erkalten condensirt; nach Gregory's Vorschrift wird sie folgendermafsen dargestellt. Man destillirt $^1/_8$ des rohen Holzgeistes ab, sättigt das gelbe Destillat mit kleinen Mengen nassem Kalkhydrat, destillirt von dem entstehenden Niederschlage den Holzspiritus im Wasserbade ab, behandelt den braunen Rückstand, der aus Harzkalk, essigsaurem Kalk, Kalkhydrat und dem Farbstoffe besteht, mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Alkohol in kleinen Mengen, wodurch zuerst das Harz und alsdann namentlich beim Kochen der Farbstoff gelöst wird. Beim Erkalten und Abdestilliren krystallisirt unreines Eblanin, was man durch wiederholte Lösung völlig von Harz befreit. Es ist geruchlos, gelb, krystallisirt in langen, glänzenden gelben Nadeln, schmilzt bei 144° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, zersetzt sich beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre, in einem Luftstrome beginnt es aber schon bei 134° zu sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; aus der Lösung in den beiden ersten Flüssigkeiten kann es krystallisirt erhalten werden, Wasser schlägt es daraus in gelben Flocken nieder. Kalilauge und Ammoniak nehmen selbst in der Wärme nur wenig davon auf, von Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es zu einer purpurrothen Flüssigkeit gelöst. Wird sogleich Wasser zugesetzt, so scheidet es sich unverändert ab, bei längerm Stehen scheiden sich aber unter allmäliger vollständiger Zersetzung des Eblanins schwarze Flocken ab. Farblose Salpetersäure löst es ohne Gasentwickelung, Wasser scheidet aus dieser Lösung einen braungelben Körper ab, der obenauf schwimmt, Salpetersäure chemisch gebunden enthalt, trocken erhitzt unter Entwickelung rother Dämpfe detonirt, mit Kali sich verbindet und davon durch Essigsäure nicht abgeschieden werden kann. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Eblanin in Oxalsäure und in den verpuffenden Körper. Chlor greift es bei 80° an unter Bildung von Salzsäure und einem braunen Körper.

Die Benennung Eblanin ist von dem lateinischen Namen Edinburgs, Eblana, dem Wohnorte Scanlan's, die Benennung Pyroxanthin, von *πυρ*, Feuer, und *ξανθος*, gelb, abgeleitet. *V.*

Ebur ustum nigrum s. Beinschwarz Thl. I. S. 712.

Ecclegma. Mit diesem Namen bezeichnet man eine eigenthümliche Arzneiform, wenn nämlich das Heilmittel in Syrup oder in Honig aufgenommen und in kleinen Gaben gereicht wird. Ausdrücke, die dasselbe bezeichnen, sind: Lecksaft, Linctus, Säftchen. *S.*

Echiniten, in der Sprache des Volks »Krötensteine« genannt, sind fossile Reste von Strahlenthieren (Radiarien). Sie zeigen sich als mehr oder weniger rundliche, zuweilen ei- oder herzförmige Körper, welche mit 5 symmetrisch vertheilten Furchen oder Doppelnähten (Fühlergängen) versehen sind, die von einem Punkte strahlenförmig auslaufen, und in einem zweiten, dem erstern meist gegenüberliegenden Punkte, wieder zusammenkommen. An beiden Seiten einer solchen Naht sind Reihen von Vertiefungen oder warzenförmigen Erhöhungen, welche die Stellen bezeichnen, wo verschiedenartig gestaltete Stacheln am Körper des Thieres befestigt waren. Diese Stacheln sind meist abgebrochen,

und kommen ebenfalls versteinert vor (Judensteine). Einer jener centralen Punkte wird durch die Mundöffnung des Thieres repräsentirt. Die Afteröffnung kann an verschiedenen Stellen liegen. Man hat die Echiniten bisher im Jurakalke, in der Kreide und in der Tertiärformation gefunden. Diejenigen, welche in der Kreide eingeschlossen sind, bestehen gewöhnlich aus Feuersteinmasse. Sehr häufig trifft man solche verkieselte Echiniten auch im aufgeschwemmten Lande (z. B. in vielen Gegenden Norddeutschlands), und es dürfte nicht sehr gewagt seyn anzunehmen, dass sie von Kreidefelsen herrühren, welche durch die grofse Geschiebefluth zerstört wurden. *Th. S.*

Eckebergit s. Scapolith.

Edelsteine, heifsen diejenigen Mineralien, welche sich durch Härte, Farbe (oder Farbenspiel), Glanz und Durchsichtigkeit, oder doch wenigstens durch einige dieser Eigenschaften vor den übrigen auszeichnen, und deshalb zu Schmucksachen benutzt werden. Scharfe Grenzen sind hierbei nicht aufzustellen. So z. B. rechnen Einige den Turmalin zu den Edelsteinen, Andere nicht. Die vorzüglichsten Edelsteine sind: Diamant, Rubin, Sapphir, Smaragd, Beryll, Topas, Hyacinth, Granat, Amethyst, Opal, Türkis, Lasurstein, Onyx, Carneol, Chrysopras. *Th. S.*

Edelsteine, künstliche. Die Nachahmung mehrerer Edelsteine durch gefärbte Glasflüsse ist eine sehr alte Kunst. Unter Anderen haben schon Kunkel, Orschal und verschiedene ältere französische Chemiker hierzu Vorschriften gegeben. Jedoch erst in der neueren Zeit hat sich diese Kunst, besonders in Deutschland und Frankreich, zu einem höhern Grade von Vollkommenheit ausgebildet, und die Fabrikation der künstlichen Edelsteine ist zu einem nicht unwichtigen Zweige der chemischen Technik geworden. Die gefärbten Glasflüsse, welche die Edelsteine nachahmen sollen, werden auf die Weise erhalten, dass man ein wasserhelles, leichtflüssiges, gepulvertes Glas (Strass) mit verschiedenen färbenden Stoffen, besonders Metalloxyden, zusammenschmilzt. Auf die Bereitung eines guten Strass kommt hierbei sehr viel an, und man hat dazu mehrere Vorschriften. Als Materialien zur Strassbereitung dienen besonders: Kieselerde, Mennige oder Bleiweifs, kohlensaures (auch Aetz-) Kali oder Salpeter, Borax oder Borsaure, und weifser Arsenik (arsenige Säure). Alle diese Materialien müssen von möglichster Reinheit seyn. Die Kieselerde verschafft man sich am besten durch Glühen, Ablöschen und Pulverisiren des wasserhellen Bergkrystalls oder des reinen, weifsen Quarzes. Das Pulver wird zuvor mit Salzsäure gekocht, um es von möglichen metallischen Verunreinigungen zu befreien. Anstatt der Mennige hat man auch versucht, Bleiweifs anzuwenden, wobei aber leicht ein nicht ganz blasenfreier Strass erhalten wird, der dann wenigstens nicht als solcher (zur Nachahmung von Diamanten) verschliffen werden kann. Das kohlensaure Kali muss ganz frei von fremden Salzen, besonders von schwefelsauren, seyn, weil diese eine gelbe Färbung des Glasflusses bewirken. Bei der Anwendung des Salpeters entgeht man diesem Uebelstande. Da einige Boraxsorten beim Schmelzen ein bräunliches Glas geben, so verdient die Anwendung von krystallisirter Borsäure in solchen Fällen den Vorzug. Folgende Mischungen aus diesen Materialien sollen bei der Schmelzung einen vorzüglichen Strass geben. I.) 100

(Gew.) Theile Kieselerde, 136 Thle. Mennige, 25 Thle. kohlensaures Kali, 9 Thle. Borax, 1/3 Thl. weifser Arsenik. II.) 75 Thle. Kieselerde, 100 Thle. Mennige, 10 Thle. kohlensaures Kali III.) 100 Thle. Kieselerde, 156 Thle. Mennige, 55 Thle. Aetzkali, 7 Thle. Borax, 1/3 Thl. weifser Arsenik. IV.) 112 Thle. Bleioxyd, 16 Thle. Kieselerde, 36 Thle. Borsäure. In allen diesen Mischungen können für jede 2 Thle. kohlensaures Kali 3 Thle. Salpeter oder 1 1/3 Thle. Aetzkali, für jede 3 Thle. Borax 2 Thle. Borsäure, und vice versa, angewendet werden. Ein Haupterforderniss zur Erhaltung eines fehlerfreien Strass sind gute Tiegel. Die Hessischen verdienen in der Art den Vorzug vor Porzellantiegeln, dass sie nicht so leicht zerspringen und angegriffen werden wie die letzteren; aber freilich enthalten sie zuweilen färbende Bestandtheile. Die Schmelzung kann in Porzellan- oder Töpfer-Oefen, oder in irgend einem gut ziehenden Windofen vorgenommen werden. Die Tiegel müssen gegen 24 Stunden im Feuer bleiben. Erst nach dieser Zeit ist der Strass gehörig dicht und gleichförmig. Diese Eigenschaften muss derselbe besitzen, wenn er zur Nachahmung von Diamanten dienen soll; will man denselben dagegen färben, so kommt auf eine solche Beschaffenheit nicht so viel an, da er nochmals gepulvert, und mit den färbenden Materialien gemengt werden muss. Zu solchen, die Farben der Edelsteine nachahmenden Färbungen des Strass, dienen, unter anderen, folgende Compositionen, welche jedesmal 100 Thln. (dem Gewichte nach) von gepulvertem Strass hinzugefügt werden. Topas: 1) röthlich gelber: 4 Thle. Spiefsglanzglas, 1/10 Thl. *Gold*purpur. Das Spiefsglanzglas muss durchsichtig und schön gelbroth seyn. 2) gelber: 1 Thl. Eisenoxyd. Rubin: Die schönste Rubinfarbe erhält der Strass durch Goldpurpur. Diese Procedur hat aber viel praktische Schwierigkeiten, weil das Glas hierbei oft undurchsichtig wird, oder sich gar Gold ausscheidet. Erhält man undurchsichtiges Glas, so schmelzt man dies von neuem mit z. B. der achtfachen Menge Strass zusammen. Leichter, aber nicht so schön erhält man eine Rubinfarbe durch 2 1/2 Thle. Manganoxyd. Smaragd: 4/5 Thle. Kupferoxyd, 1/30 Thl. Chromoxyd. Sapphir: 1 1/2 Thle. Kobaltoxyd. Amethyst: 4/5 Thle. Manganoxyd, 1/2 Kobaltoxyd, 1/30 Thl. Goldpurpur. Beryll: 7/10 Thle. Spiefsglanzglas, 1/25 Thl. Kobaltoxyd. Granat: 50 Thle. Spiefsglanzglas, 2/5 Thle. Goldpurpur, 2/5 Thle. Manganoxyd. Türkis: Zu 100 Thln. mit Zinnoxyd weifs und undurchsichtig gemachten Strass werden gesetzt 3 Thle. Kupferoxyd, 1/3 Thl. Zaffer und 1/10 Thl. Braunstein. — Die Mischung der färbenden Substanzen mit dem Strass muss sehr innig geschehen, und beide müssen sich in feinster Pulvergestalt befinden. Die Schmelzung geschieht in den reinsten Schmelztiegeln und bei allmälig verstärkter Temperatur, während einer Zeit von 24 — 30 Stunden. Hierauf werden die Tiegel nicht aus dem Ofen genommen, sondern man lässt sie im Ofen selbst, so langsam als möglich, erkalten. Die auf solche Weise bereiteten und später zugeschliffenen Glasflüsse gleichen, besonders in Farbe und Durchsichtigkeit, mehr oder weniger den natürlichen Edelsteinen. Glanz, Härte, specifisches Gewicht und Farbenspiel der letzteren lassen sich jedoch weniger leicht, zum Theil gar nicht, nachmachen. Eine Art von Diamantglanz soll man erhalten, wenn geschliffene Glasflüsse auf einem polirten Metalle (besonders Zinn) längere Zeit gerieben werden. Die schlechteste Nachahmung der Edelsteine besteht darin, dass man

Digitized by Google

unter geschliffene, weifse Glasstücke eine gefärbte metallische Folie legt. *Th. S.*

Edingtonit. Die chemische Zusammensetzung dieses bei Kilpatrik, unweit Glasgow, vorkommenden Minerals ist durch Turner's Analyse desselben noch nicht gehörig ermittelt. Turner fand darin: 35,09 Kieselerde, 27,69 Thonerde, 12 68 Kalkerde und 13,32 Wasser, wobei sich ein Verlust von 11,22 ergiebt, der möglicherweise in einem Alkaligehalt des Minerals seinen Grund hat. Das Mineral krystallisirt nach dem quadratischen (2 und 1axigen) Systeme. Seine Krystalle, quadratische Säulen mit den Flächen eines quadratischen Hemi-Octaëders zugespitzt, sind meistens sehr klein. Farbe: graulich weifs. Härte: zwischen Apatit und Flussspath. Spec. Gew. 2,7. *Th. S.*

Educt heifst ein bei einer chemischen Zersetzung erhaltener Körper, wenn er als solcher schon in der zersetzten Verbindung enthalten war, also einen Bestandtheil derselben ausmachte, im Gegensatz zu Product, welchen Namen er führt, wenn er bei der Zersetzung erst erzeugt wurde. Die Unterscheidung kann natürlich nur in Anwendung kommen, wenn das Resultat der Zersetzung ein zusammengesetzter Körper ist; ein einfacher ist immer Educt. Allein selbst da, wo sie zulässig ist, hängt gar manches von unserer Vorstellung über die Zusammensetzung der zerlegten Verbindung ab. Die Kohlensäure, aus Kreide durch Salzsäure entwickelt, wird allgemein für ein Educt angesehen, gleichwie man sie, durch Gährung des Zuckers erhalten, für ein Product erklärt. Dennoch würde sie auch im ersten Falle ein Product genannt werden müssen, wenn sich die Dulong'sche Ansicht von der Zusammensetzung der Salze bestätigt. Zuweilen ist nicht leicht zu entscheiden, ob man es mit einem Product oder Educt zu thun habe. *P.*

Edulcoriren s. Aussüfsen Thl. I. S. 644.

Edwardsit, ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral; nach Shepard's Analyse bestehend aus: 26,66 Phosphorsäure, 56,53 Ceroxydul, 7,77 Zirkonerde, 4,44 Thonerde und 3,33 Kieselerde. Eine Formel kann hiernach mit Sicherheit nicht aufgestellt werden. Das Mineral krystallisirt in Formen des 2 und 1gliedrigen Krystallsystems. Die Krystalle sind klein und tafelartig. Farbe: hyacinthroth. Glas- bis Diamantglanz. Härte: zwischen Apatit und Flussspath. Spec. Gew. 4,2 — 4,6. Bis jetzt nur im Gneuse von Norwich in Connecticut gefunden. G. Rose hat darauf aufmerksam gemacht, dass der Edwardsit wahrscheinlich mit dem Monazit (s. d.) in naher Verwandtschaft stehe. *Th. S.*

Effervesciren s. Aufbrausen Thl. I. S. 593.

Efflorescіren s. Auswittern oder Beschlag Thl. I. S. 649 und 770.

Ehlit. Dem Libethenit (s. d.) hinsichtlich seiner Zusammensetzung (64,858 Kupferoxyd, 26,206 Phosphorsäure, 8,931 Wasser, nach Bergemann) sehr nahe verwandt, jedoch durch seine, nur nach einer Richtung gehende Spaltbarkeit davon verschieden. Fundort: Ehl bei Linz, am Rhein. *Th. S.*

Ei nennt man den weiblichen Zeugungsstoff mit seinen Hüllen, mag sich derselbe noch unbefruchtet im Eierstock befinden, oder bereits

befruchtet sich von demselben getrennt haben, um sich entweder im mütterlichen Körper oder aufserhalb desselben zu einem neuen Individuum zu entwickeln. Demgemäfs ist nicht blofs die morphologische Anordnung, sondern auch die chemische Zusammensetzung eines und desselben Eies auf verschiedenen Stufen seiner Entwickelung eine verschiedene.

Im Eierstocke bestehen die (sehr kleinen) Eier aus einer structurlosen äufsern Membran, dem Chorion, welches den in ihm enthaltenen Dotter anfangs enge umschliefst; später sammelt sich zwischen beiden mehr oder weniger Flüssigkeit an, das Eiweifs. Der Dotter erscheint dann von einer sehr zarten Haut umgeben und enthält in seinem flüssigen Innern ein kleineres, mit klarer Flüssigkeit erfülltes Bläschen, das Keimbläschen, welches wieder einen oder mehrere dunkle Körperchen, den Keimfleck, einschliefst. Neben dem Keimbläschen entdeckt man im Innern des Dotters noch andere organische Zellen von verschiedener Gröfse mit anfangs hellerem, später dunklerem, meistens gefärbtem Inhalte und aufserdem eine gröfsere oder geringere Anzahl von Fetttröpfchen.

Das Gesagte gilt im Wesentlichen von den Eiern aller Thiere, so verschieden sie auch sonst seyn mögen. Die meisten dieser Theile sind indess sehr klein, nur durch das Mikroskop sichtbar und daher in chemischer Hinsicht nur unvollkommen bekannt. Doch weifs man, dass die farblose, dünne Flüssigkeit, welche das Keimbläschen prall erfüllt, durch Säuren und Weingeist gerinnt. Der Dotter ist in der Regel gefärbt, meist gelb in verschiedenen Nüancen, doch findet man ihn auch weifs, roth, blau, violet, grün, braun und grau. Diese Farbe hat ihren Sitz zum Theil in den Dotterkugeln, zum Theil in dem im Dotter enthaltenen meist flüssigen Fette.

Wie wir nun in Bezug auf die meisten Thiere von der chemischen Zusammensetzung dieser ursprünglichen Eier sehr wenig wissen, so haben wir auch nur sehr mangelhafte Kenntnisse von den weiteren Veränderungen des Eies in chemischer Hinsicht, die offenbar zugleich mit der morphologischen Ausbildung des Eies und der Entwickelung des Embryo eintreten. Dies gilt namentlich von den lebendige Junge gebärenden Thieren, wo der ganze Vorgang der Entwickelung, unseren Augen unzugänglich, im Innern der Mutter stattfindet.

Genauer kennen wir die Eier solcher Thiere, welche dieselben ausscheiden und bei denen sich der Embryo aufserhalb des mütterlichen Körpers entwickelt. Hier ist das Ei bereits mit allen den Stoffen versehen, welche zur vollkommenen Ausbildung des neuen Individuums nothwendig sind. Unter allen diesen Eiern sind die Vogeleier, namentlich die des Haushuhnes, am genauesten untersucht und von diesen soll hier etwas ausführlicher die Rede seyn.

Das gelegte Hühnerei besteht aus einer weifsen Schale, welche auf dem gröfsten Theile ihrer innern Fläche von einem zarten Häutchen, der *membrana putaminis*, überzogen wird. Nur am dickern Ende des Eies liegt diese Haut der Schale nicht unmittelbar an, es besteht zwischen beiden ein mit Luft erfüllter Zwischenraum. Diese Luft ist von gewöhnlicher atmosphärischer nicht verschieden. Innerhalb der *membrana putaminis* liegt in grofsen, von einer äufserst zarten Haut gebildeten Zellen das Eiweifs, eine concentrirte Lösung von Albumin in Wasser mit etwas Natron, Chlornatrium und Extractivstoff. Das Innere des Hühner-

eies erfüllt, umgeben vom Eiweifs und in eine eigene Haut eingeschlossen, der Dotter. Durch zwei knotige Schnüre, *Chalazae* oder Hagelschnüre, ist die Dottermembran mit derjenigen, welche die Zellen im Eiweifs bildet, verbunden. An der Dotterhaut bemerkt man eine weifsliche Stelle im Dotter, den sogenannten Hahnentritt.

Die näheren Angaben über diese einzelnen Theile des Eies s. unter Eieröl, Eierschale, Eigelb, Eiweifs. Hier nur noch Einiges, was sich auf das ganze Ei und dessen Entwickelung bezieht. Wir folgen hierbei den Angaben von Prout. Zuerst die Gewichtsverhältnisse der verschiedenen Bestandtheile des Eies. Die Schale mit der Haut wiegt, das Gewicht des ganzen Eies gleich 1000 angenommen, 87,5 bis 119,5, das Weifse zwischen 516 und 640, der Dotter zwischen 260 und 380. Die mittleren Zahlen aus 10 Eiern sind für Schale und Haut 106,9, für das Weifse 604,2, für den Dotter 288,9. Die *membrana putaminis* beträgt etwa $2^1/_3$; sie hinterlässt beim Verbrennen eine geringe Menge von phosphorsaurem Kalk. Beim Kochen in Wasser verliert das Ei 2 bis 3 Proc. an Gewicht, indem es an das Wasser mehrere Stoffe abgiebt, nämlich kaustisches, schwefelsaures, phosphorsaures Natron, Chlornatrium, Kalk, Magnesia, Spuren von thierischer Materie, namentlich aber kohlensauren Kalk. Prout fand an Eiern nach zweijähriger Aufbewahrung in trockner Luft die ehemals flüssigen Bestandtheile vertrocknet; sie hatten sich dabei nach dem spitzen Ende hingezogen. Ein Ei hatte im Mittel täglich $^3/_4$ Gran an Gewicht verloren. In Wasser gelegt absorbirten diese getrockneten Eier davon, ihre Theile gewannen einigermafsen das ursprüngliche Ansehen und sie hatten keinen üblen Geruch, erlangten jedoch nicht ganz ihr früheres Gewicht wieder.

Die Entwickelung eines neuen Individuums im Ei wird bedingt durch vorhergegangene Befruchtung[1]), durch eine stetig erhöhte Temperatur von $+ 41^0$, werde diese nun durch die brütende Henne oder durch künstliche Mittel hervorgebracht und durch ungehemmten Zutritt der atmosphärischen Luft. Die chemischen Veränderungen des Eies während dieser Entwickelung sind die folgenden. Nach einwöchentlicher Bebrütung hat dasselbe gegen 5 Proc. an Gewicht verloren; das Eiweifs ist, besonders am stumpferen Ende, flüssiger geworden, es gerinnt beim Kochen nicht zu einer zusammenhängenden Masse, sondern zu einem Magma, ähnlich der sauern Milch, und das Geronnene ist durch ein in Alkohol lösliches Oel gelb gefärbt. Prout nennt es modificirtes Albumin. Der Dotter hat an Oel verloren und ist gröfser und flüssiger geworden. Die salzigen Bestandtheile des Eiweifses sind in gröfserer Menge in den Dotter übergegangen, welcher seinen ganzen Phosphorgehalt behalten hat. Ein solches Ei enthielt in 1000 Thln.: unverändertes Albumin 232,8, modificirtes Albumin 179,8, Amniosflüssigkeit, Häute und Gefäfse 97, neugebildeten Embryo 22, Eigelb 301,3, Schale und Verlust 167,1. Beim Verbrennen hinterliefs der Dotter 0,6 Chlor und 0,8 Alkali.

Am Ende der zweiten Woche hat das Ei 13 Proc. an Gewicht verloren. Der Embryo ist bedeutend gewachsen, das Eiweifs dagegen um ebensoviel vermindert. Das modificirte Albumin ist fast ganz ver-

---

[1]) Bei sehr productiven Vögeln, namentlich den Hühnern, werden bisweilen auch unbefruchtete Eier gelegt — sogenannte Windeier. Aus diesen entwickelt sich kein Embryo, sie gehen vielmehr sehr frühzeitig in Zersetzung über.

Digitized by Google

schwunden, das unveränderte ist consistenter als zuvor und wird beim Kochen härter. Der Dotter hat seine ursprüngliche Gröfse und Consistenz wieder angenommen. Die Knochenbildung im Embryo hat bereits Fortschritte gemacht und das Gelbe an seinem Phosphorgehalte verloren. Das Ei enthält nun: unverändertes Albumin 175,5, Amniosflüssigkeit, Häute u. dgl. 273,5, Embryo 70, Dotter 250,7, Schale und Verlust 230,3.

Am siebenzehnten Tage gab der Dotter 0,10 Schwefelsäure, 2,50 Phosphorsäure, 0,30 Chlor, 0,56 Kali und Natron, zum Theil kohlensauer, 0,75 Kalk und Magnesia. Die Amniosflüssigkeit lieferte: Schwefelsäure 0,34, Phosphorsäure 1,70, Chlor 0,68, Kali und Natron 2,40, Kalk und Magnesia 1,10.

Am Ende der dritten Woche, wenn die Bebrütung vollendet ist, hat das Ei 16 Proc. an Gewicht verloren. Der Rest von Eiweifs, Häuten u. dgl. beträgt 29,5, der Embryo 555,1, der Dotter 167,7, Schale und Verlust 247,7. Das Eiweifs ist auf wenige trockne Häute und einen erdigen Rückstand eingeschrumpft, das Gelbe ist bedeutend vermindert und in die Bauchhöhle des Jungen aufgenommen. Die Chlorverbindungen und Alkalien haben während der Bebrütung abgenommen, die Erdsalze sehr zugenommen.

Prout hat aus seinen Untersuchungen folgende allgemeine Schlüsse gezogen: 1) Das relative Gewicht der Theile im Ei kann sehr veränderlich seyn. 2) Beim Bebrüten verliert das Ei $^1/_6$ seines Gewichtes, oder 8mal so viel, als unter den gewöhnlichen Umständen in derselben Zeit. 3) Im Anfange der Bebrütung giebt der Dotter an das Eiweifs Oel ab, wodurch dieses verändert und dem Käsestoff der Milch ähnlich wird, wogegen der Dotter Wasser und Salze aufnimmt. 4) Diese letzteren verlassen den Dotter wieder, der allmälig seinen frühern Umfang wieder annimmt. In der letzten Woche verliert er noch mehr an Umfang und giebt den gröfsten Theil seines Phosphorgehaltes ab, der zur Knochenbildung verwandt wird, indem er sich als Phosphorsäure mit Kalk verbindet, welcher ursprünglich nicht in den Flüssigkeiten des Eies enthalten war. Vermuthlich kommt dieser Kalk aus der Eischale.

Aufser den Hühnereiern verdienen noch die Eier einiger anderer Thiere eine kurze Berücksichtigung. So namentlich die Eier der Fische, die man Roggen nennt. Morin und Dulong d'Astafort fanden darin Albumin, ein fettes phosphorhaltiges Oel, Extractivstoffe und die gewöhnlichen Salze. Der Roggen des Stör wird eingesalzen als Caviar in den Handel gebracht. John fand in 100 Thln. desselben: flüssiges Albumin 6,2, butterartiges Fett 4,3, Kochsalz 6,7, phosphorsauren Kalk und etwas Eisenoxyd 0,5, geronnenes Albumin und Häute 24,3, Wasser 58.

In den Eiern einer exotischen grofsen Schlangenart fand v. Bibra in der häutigen Schale wenig kohlensauren Kalk und, wie es scheint, etwas Harnsäure. Eiweifs und Dotter stimmten ziemlich mit denen der Hühnereier überein, der Dotter gab jedoch mehr Oel, welches farblos war. C. Vast hat[1]) ein festes Fett aus Frosch- und Kröteneiern abgebildet und beschrieben, welches er für Stearin hält, das aber wahrscheinlich ebenso wie das feste Fett der Hühnereier, nicht Stearin, sondern ein Gemenge von mehreren Fetten ist.

---

[1]) Untersuchungen über die Entwickelungsgeschichte der Geburtshelferkröte.

Reinsch hat die Eier von *Papilio crataegi* untersucht; er fand sie folgendermafsen zusammengesetzt:

Eierschalen	Thierstoff . .	2,14	
	Kohlens. Kalk .	0,22	2,36
Albumin			8,32
Fett, mit Spuren von flüchtigem Oel			8,22
Nicht verseifbares Fett			0,88
Phosphorsaurer Kalk mit Spuren von Eisenoxyd			0,57
Thierstoffe mit Salzen			4,65
Wasser			75,00
			100,00.

VI.

Eibischwurzel (Althäewurzel; *Radix althaeae, Racine de guimauve*). Die Wurzel der Althaea officinalis aus der Familie der Malvaceen, kommt gewöhnlich geschält vor, in weifsen, runden, bis fingersdicken Stücken, innen markig, aufsen etwas faserig, von eigenthümlich fad süfslichem Geruch und ähnlichem Geschmack, beim Kauen viel Schleim gebend. Die Wurzel ist von Leo Meier und von Buchner V. untersucht worden. Henry und Plisson fanden in derselben einen krystallinischen Stoff, der identisch ist mit dem Asparagin (s. dieses Thl. I. S. 522), welchen Bacon schon früher beobachtet und für die Verbindung einer Pflanzenbasis (Althaein) mit Aepfelsäure gehalten hatte.

Die Eibischwurzel hat grofse Aehnlichkeit mit der Wurzel der Althaea narbonensis (taurensis Dec.), weshalb Buchner eine vergleichende Analyse beider gegeben hat. Hiernach enthalten die getrockneten Wurzeln von:

	Althaea officin.		Althaea narb.
Fettes Oel	1,26	—	1,21
Pflanzenleim	1,81	—	1,59
Schleimzucker und Asparagin	8,29	—	8,04
Pflanzenschleim und Gummi	35,69	—	27,48
Stärke	37,51	—	39,75
Pectin	11 05	—	13,88
Phosphorsauren Kalk	8,29	—	9,25
Holzfaser	7,50	—	9.63
	111,40	—	110,83.

Der Ueberschuss rührt daher, dass mehrere dieser Stoffe beim Wägen noch Wasser enthielten. *S.*

Eibischwurzelschleim. (Althäeschleim.) Kaltes Wasser entzieht der Eibischwurzel eine grofse Menge von Schleim, welcher damit eine zähe Flüssigkeit bildet, die von Jod nicht gebläuet wird. Wenn man die Wurzel mit Wasser kocht, so nimmt dasselbe neben Schleim auch Stärke auf, die sich durch Jod nachweisen lässt und die Ursache ist, dass das Decoct der Eibischwurzel schnell sauer wird, während der kalt bereitete Aufguss längere Zeit haltbar ist. Der letztere ist farblos, wird an der Luft und beim Abdampfen gelb, endlich braun. Der darin enthaltene Schleim wird von wasserfreiem Alkohol gefällt, löst sich aber in wässerigem Weingeist auf. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet er einen

gelben, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen Niederschlag. Schwefelsaures Eisenoxyd und Oxydul fällen den Eibischwurzelschleim nicht, während Galläpfelaufguss einen reichlichen, in Wasser von + 60° löslichen Niederschlag erzeugt. Mit Salpetersäure giebt der Schleim keine Schleimsäure. Diese Beobachtungen sind von Link.

Mulder analysirte den Eibischwurzelschleim[1]) und fand, dass seine Zusammensetzung mit der des Schleimes aus Carraghen, Quittenkernen, Leinsamen, Traganthgummi und endlich der Pectinsäure übereinstimmt. In 100 enthält er: C 46,00, H 4,96, O 49,04. Seine Verbindung mit Bleioxyd enthält 75,4 Proc. Bleioxyd (vergl. Pflanzenschleim). *S.*

Eichel. Die Eicheln (*Glandes*, *Quercus*) sind die Früchte der gewöhnlichen Eiche, *Quercus robur*. Die Schale macht ungefähr den fünften Theil vom Gewichte der Frucht aus, die folgende Bestandtheile enthält:

	W. Brande (in 100 Thln.)		Löwig (in 1000 Thln.)
Stärke	20,28	Stärke	385
Gluten	18,00	Gummi	64
Gerbsäure	2,86	Gerbstoff	90
Faser	7,15	Holzfaser	319
Extractivstoff, Wasser und Verlust	51,71	Bitterer Extractivstoff	52
		Fettes Oel	43
		Harz	52
		Einige Kalk- und Kalisalze.	

Die Stärke kann aus den Eicheln gewonnen und als Nahrungsmittel benutzt werden. Aufserdem sind dieselben wegen ihres gleichzeitigen Gehaltes an Stärkemehl und Gerbstoff in der Heilkunde, besonders gegen Schleimdurchfälle, in Anwendung gekommen. In der Regel bedient man sich des sogenannten Eichelkaffee's, der gerösteten und gemahlenen Eicheln (*Glandes*, *Quercus tostae*). Es ist anzunehmen, dass in denselben die Stärke theilweise in Dextrin verwandelt ist. Nach Schrader enthalten die gerösteten Eicheln weniger empyreumatische Producte, als der Kaffee und Kaffeesurogate, sie enthalten ferner kein Ammoniak, und der Aufguss davon wird durch Leimlösung nicht gefallt, von Eisenchlorid aber dunkelviolet, woraus auf Vorhandenseyn von Gallussäure und Abwesenheit von Gerbsäure zu schliefsen ist. Man giebt den Eichelkaffee als gelind tonisches Mittel, vorzugsweise bei Rachitis, Auszehrung, Marasmus und Obstructionen im Mesenterium.

In dem Orient werden die Eicheln eine Zeit lang in die Erde vergraben, wodurch sie ihre Bitterkeit verlieren, und dann geröstet mit Zucker und aromatischen Substanzen vermischt als ein angenehmes Analepticum angewendet. Solche Mittel sind z. B. das Palamud der Türken und das Racahout der Araber. *S.*

Eichengerbsäure s. Gerbsäure.

Eichengerbstoff s. Gerbstoff.

---

[1]) S. Ann. d. Pharm. Bd. 28. S. 286.

Digitized by Google

Eichenholz. Das specifische Gewicht des Eichenholzes ist 0,650. Nach der Analyse von Petersen und Schoedler enthalten 100 Thle. des bei 100° getrockneten Holzes: C 49,432, H 6,069, O 44,499. *S.*

Eichenrinde (*Cortex Quercus*). Sie enthält nach der Analyse von Gerber in 100 Thln.:

1) Durch Alkohol und Wasser ausgezogen.

Gallussäure, durch Gerbsäure verunreinigt .	1,09
Gummi, mit Salzen verunreinigt	8,50
Eichengerbsäure	5,60
Eigenthümlicher Extractivstoff, mit Chlornatrium, Aepfelsäure, Salzen und wenig Zucker	6,66
Extractabsatz	2,00
Weichharz	1,11
Wachsartiges Fett	0,66
Rothen Gerbstoff-Absatz (Eichenroth) . . .	2,34

2) Durch Salzsäure und Kali ausgezogen.

Extractabsatz	2,54
Pectinsäure	6,77
Extractivstoff	1,67
Phosphorsaure Kalkerde	0,40
Basisch phosphorsaure Talkerde	1,15
Aepfelsaure Kalkerde und Talkerde	0,80
3) Unlösliche Pflanzenfaser . . .	58,23
	99,52

Die Pflanzenfaser hinterliefs eine Asche, welche 2 Proc. vom Gewichte der Rinde betrug und aus Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden mit Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure bestand. Nach der Untersuchung enthält die Eichenrinde kein Gummi, sondern die dafür gehaltene Substanz wäre Pectinsäure.

Nach den Bestimmungen von H. Davy enthalten 100 Thle. der folgenden Rinden:

	Extract.	Gerbstoff.
Innere weifse Rinde von alten Eichen . .	22,5	15
Innere weifse Rinde von jungen Eichen . .	23,12	16
Mittlere gefärbte Rinde von Eichen . . .	8,96	3,95
Ganze Eichenrinde, im Frühjahr geschält .	12,7	6,04
Ganze Eichenrinde, im Herbst geschält . .	—	4,37
Rinde von Eichenbuschholz	—	6,66

Wegen ihres Gehaltes an Gerbsäure wird die Eichenrinde in der Heilkunde als Adstringens und Stypticum sowohl innerlich als äufserlich, im Aufguss und in Pulverform angewendet. Auch gegen das Fieber ist sie in Verbindung mit aromatisch bitteren Extracten gegeben worden.

Zur Lederbereitung wird die Eichenrinde unter dem Namen von Lohe angewendet. Diese besteht aus der zwischen der äufsern Borke und dem Splint befindlichen Rinde der Eichbäume (*Quercus Robur*,

Digitized by Google

racemosa, pedunculata, Ilex etc.). Man entfernt die äufsere Borke der Rinde, da in ihr die Gerbsäure durch den Einfluss der Atmosphäre zerstört ist. Gute Rinde sieht äufserlich weifs, innerlich röthlich aus. Man benutzt nicht allein die Rinde alter Stämme und Aeste, sondern auch die von 12 bis 20 jährigen Stämmen, die unter dem Namen der Spiegelrinde vorzüglich geschätzt wird. Die Gewinnung der Eichenrinde bildet auch einen besondern Zweig der Forstcultur, indem man in sogenannten Hackwaldungen das Eichenbuschholz alle zwei Jahre kappt und entschält, oder die jungen Zweige trocknet und zu Lohe mahlt (vergl. Gerbsäure und Gerben). *S.*

Eidotter s. Eigelb folg. Seite.

Eieröl nennt man das im Eidotter enthaltene Fett. Es wird dadurch erhalten, dass man die Eier, gewöhnlich Hühnereier, hart siedet, das Gelbe derselben im Wasserbade trocknet und zwischen gelinde erwärmten Platten auspresst. Das so erhaltene Fett bildet ein rothgelbes, in der Wärme dickflüssiges, in der Kälte erstarrendes Oel, von eigenthümlichem, dem des Leberfettes ähnlichem Geruch, ohne Geschmack, das aber bald ranzig wird und dann leberthranähnlich schmeckt. Es wird zu medicinischen Zwecken benutzt. Man gewinnt auf die angegebene Weise aus einem Ei ungefähr ½ Drachme Oel, indem ein Theil zwischen den Resten des Dotters beim Auspressen zurückbleibt. Der ganze Oelgehalt eines Eies beträgt etwa 3 Grammen und ist nur durch Ausziehen mit Aether zu erhalten, wie denn überhaupt nur auf diese Weise und ohne Anwendung von Wärme das Eieröl in unverändertem Zustande zu erhalten ist.

Dieses Eieröl ist ein Gemenge von mehreren Fetten; es enthält Elain, Margarin, ein festes Fett, das mit den festen Fetten des Gehirns die gröfste Aehnlichkeit hat, und eine kleine Quantität Cholesterin. Doch sind unsere Kenntnisse hierüber noch lückenhaft, namentlich fehlen genauere Untersuchungen über die Mengenverhältnisse dieser Fette. Auch sind diese ohne Zweifel nach der Bereitungsart u. s. w. verschieden. *VI.*

Eierschale, die feste Hülle der Eier derjenigen Thiere, bei welchen sich das junge Individuum aufserhalb des mütterlichen Körpers entwickelt, wie bei den Vögeln, Reptilien, Fischen, Insecten u. s. w. Am häufigsten versteht man darunter die Schale der Vogeleier, namentlich aber die des Hühnereies. Diese besteht im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk, mit etwas phosphorsauren Salzen, durch ein thierisches Bindemittel vereinigt. Ihre Bestandtheile sind die folgenden:

	nach Vauquelin.	Prout.
Kohlensaurer Kalk	89,6 .	97
Phosphorsaurer Kalk mit etwas phosphorsaurer Magnesia . .	5,7 .	1
Thierische Materie	4,7 .	2
	100,0	100

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die quantitative Zusammensetzung derselben nicht immer die gleiche, sondern geringen Schwankungen unterworfen ist.

Bei vielen Vogeleiern ist die Schale weifs, bei anderen aber auch grün, braun oder gefleckt. Diese Farbstoffe sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. *VI.*

Eigelb oder **Eidotter.** Ueber die allgemeinen Verhältnisse dieses wesentlichen Bestandtheiles aller Thiereier s. Ei. Wir sprechen hier nur von den speciellen Eigenschaften des Dotters im Vogelei, namentlich aber im Hühnerei. Dieser wird von einer eigenen Membran umgeben, welche sich in zwei Anhänge, die Hagelschnüre, *Chalazae*, fortsetzt. Er schwimmt im Eiweifse, da er wegen seines grofsen Fettgehaltes leichter ist als dieses, und findet sich deshalb, wie man auch das Ei lege, nach einiger Zeit immer oben auf.

Das Eigelb besteht aus mikroskopischen Zellen. Diese sind im frischen Ei rund, mit Flüssigkeit gefüllt, sehr zart, leicht zerstörbar und deshalb schwer wahrzunehmen. Beim Kochen werden sie durch Gerinnung des in ihnen enthaltenen Albumins fest und nehmen durch gegenseitige Abplattung eine polyëdrische Form an. Im Dotter gekochter Eier lassen sie sich leicht von einander trennen; man bemerkt dann keine sie verbindende Zwischensubstanz. An der Oberfläche des Dotters sind diese Zellen kleiner, weiter nach innen zu werden sie gröfser, nur im Centrum des Dotters, wo man eine kleine Höhle wahrnimmt, findet sich eine weifsliche Flüssigkeit, die ohne beigemischte Zellen aus Fett und einem amorphen Albumingerinnsel besteht. Untersucht man die Zellen mit Hülfe des Mikroskopes näher, so erscheinen sie zusammengesetzt aus Wänden von geronnenem Albumin und einem Inhalt, der aus Fett besteht. Dieser kann durch Druck entleert werden, schmilzt aber auch beim Erwärmen heraus, indem dann die Zellenwände sich zusammenziehen und ihren Inhalt herauspressen.

Nach Prout's Analyse besteht der Dotter des Hühnereies aus Wasser 54, Albumin 17, Fett 29. John fand darin eine freie Säure und hält das Albumin des Dotters für verschieden von dem des Weifsen, was wahrscheinlich ist, da es hier in Lösung, dort als Zellenmembran auftritt. Chevreul erhielt aus dem Dotter einen röthlichen und einen gelben Farbstoff, welchen letztern er mit dem gelben Farbstoff der Galle verglich. *Vl.*

Einäschern. In Asche verwandeln. Das Einäschern (*Incineratio*) ist die vollständige Verbrennung eines organischen Körpers unter dem Zutritt der Luft, wenn dabei feuerbeständige Theile (Asche) zurückbleiben. Diese Operation wurde früher häufig in Apotheken angewendet, die erhaltene Asche wurde ausgelaugt, das Gelöste eingedickt und der salzige Rückstand nach dem Namen der Pflanze, z. B. *Sal Absinthii*, *Cardui benedicti* u. s. w. benannt. Zu diesem Zwecke wird das Einäschern nicht mehr vorgenommen, sondern nur noch bei Untersuchungen über die Natur der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und bei der quantitativen Analyse, zur Bestimmung des Aschengehaltes der Filter. Es ist nothwendig, dass Niederschläge, die ohne Verlust nicht von dem Filter getrennt werden können, mit diesem geglüht werden, um Wasser, Ammoniaksalze, Säuren u. s. w. zu verjagen. In diesem Falle bleibt die Asche des Filters mit dem Rückstande vermengt, und vermehrt dessen Gewicht. Man vermeidet den dadurch entstehenden Fehler, indem man vorher ein dem angewendeten gleiches Filter für sich einäschert, die Asche wiegt und deren Gewicht von dem des geglühten Rückstandes abzieht. Es ist dabei erforderlich, dass die Verbrennung des Filters vollständig geschieht, was daran erkannt wird, dass der Rückstand vollkommen weifs oder kaum grau gefärbt ist.

Digitized by

Das Einäschern eines Filters für sich geschieht, indem man dasselbe leicht zusammengeballt in einen kleinen Platintiegel legt, den man ganz allmälig erwärmt. Bei allzuraschem Erhitzen würden die Producte der Verbrennung sich plötzlich entwickeln und einen Theil der Asche mit sich reifsen. Damit die Kohle des Papiers leicht und vollständig verbrennen kann, legt man den Tiegel etwas geneigt auf den Dreifufs über eine Flamme mit doppeltem Luftzuge. Nähert man alsdann dem Rande des Tiegels in horizontaler Richtung einen Platinspatel, oder ein Stückchen Eisenblech, so streicht über dieselben ein Luftstrom in's Innere des Tiegels und befördert die Verbrennung. Man kann die Einäscherung auch auf dem umgekehrten Deckel eines Tiegels vornehmen, nur muss man alsdann höchst sorgfältig darauf achten, dass nicht durch die Luftströmung Theile der leichten Asche hinweggeführt werden, was man durch ein über dieselbe gehaltenes Platinblech verhindert. Auch indem man das Filter an den Haken eines Platindrahts befestigt und es so frei in den Tiegel hält, befördert man die Einäscherung.

Auf ähnliche Weise verfährt man beim Einäschern eines Filters zugleich mit einem Niederschlag. Ist dabei die Masse des letztern verhältnissmäfsig grofs, so rührt man nach dem Verkohlen mit einem Platindraht öfter um, damit alle Kohle in Berührung mit Luft kommt und verbrennt. Dabei ist darauf zu achten, dass die verbrennende Kohle reducirend auf die glühende Substanz wirkt, so dass die Zusammensetzung des Rückstandes oft mehr oder minder geändert werden kann, z. B. schwefelsaure Salze theilweise in Schwefelmetalle verwandelt werden. Das beste Filtrirpapier aus Dalarne und Lessebo in Schweden hinterlässt 0,2 von 1 Proc. des Gewichts vollkommen trocknen Papiers. Filtrirpapier aus Deutschland hinterliefs $\frac{1}{3}$ Proc. Asche, und nachdem es nacheinander mit wässerigem Kali, Salzsäure und Wasser ausgewaschen war, nur $\frac{1}{10}$ Proc. seines Gewichts (vergl. Filter).

S.

Einbalsamiren, z. Th. mumificiren, *mumifier*, *mummni-fy*. Unter allen Völkern, deren Religionsgebräuche das Aufbewahren ihrer Todten verlangt, haben unstreitig die alten Aegyptier es in der Kunst des Einbalsamirens am weitesten gebracht. Die zahllosen, meist guterhaltenen, und wie es aus sinnbildlichen, geschichtlicher Auslegung fähigen Anzeigen hervorgeht, oft über 3300 Jahre alten menschlichen Leichname (Mumien), welche in Aegypten gefunden werden, im Vergleich zu der sehr geringen Anzahl, und dem mangelhaften Aussehen der Leichen von anderen Völkern herrührend, beweisen dies zur Genüge. Sowohl durch die Ueberlieferungen griechischer Autoren, als durch neuere Untersuchungen ganzer Reihen von ägyptischen Mumien ist es dargethan, dass je nach dem Range und Stande des Gestorbenen ein, mehr oder weniger kostendes, vollkommneres, oder weniger genügendes Verfahren der Mumificirung mit dem Leichname vorgenommen wurde. Man will vornehmlich dreierlei Arten der ägyptischen Einbalsamirung unterscheiden, deren nähere Beschreibung hier zu weit führen würde [1]), welche aber wesentlich im Folgenden bestehen:

Die Eingeweide werden durch eine in der linken Seite gemachte Oeffnung, oder in anderen Fällen durch den After, das Gehirn durch

[1]) Vrgl. Specielleres in Oken's Isis, Jahrg. 1819.

die Nasenlöcher herausgenommen, die Gehirn-, Brust- und Bauchhöhle wurden mit aromatischen Stoffen, Zimmet, Myrrhe und anderen Harzen, oder bei den weniger sorgfältig behandelten Mumien mit Asphalt ausgefüllt. Die Asphaltmasse durchdringt die ganze Fleischsubstanz der Leichen, so dass er wahrscheinlich heifs und geschmolzen eingegossen wurde. Nach solchen Zurüstungen wurden die Körper wohl meistens in Salzauflösungen mehre Wochen lang gebracht, bei allen soll dies indessen nicht stattgefunden haben; auf sehr vielen Mumien findet man Auswitterungen von schwefelsaurem Natron. Eine hauptsächliche, nicht blofs der Ausschmückung, sondern auch der Conservirung geltende, Operation war die, dass sie sehr kunstvoll mit vielen langen Streifen von Leinwand oder Baumwollenstoff vielfach umwickelt wurden. Diese Zeuge waren mit Harz durchtränkt. Die Mumien befinden sich in hölzernen Särgen, *Sycomore*, in welche sie wahrscheinlich gelegt wurden, nachdem der Austrocknungsprocess schon ziemlich beendigt war. Die Fugen dieser Kasten sind sehr sorgfältig zugeklebt. Auch Thiere, namentlich der Ibis, findet sich in Aegypten häufig mumificirt.

Die Einbalsamirungsmethoden unserer Zeit, wie sie an fürstlichen Leichnamen u. s. w. vorgenommen werden, bestehen gewöhnlich in Einspritzen einer Mischung von Weingeist, Terpentinöl und Camphor, Ausnehmen der Eingeweide, die in besonderen Urnen beigesetzt oder in Weingeist aufbewahrt werden, Einstreuen von mancherlei aromatischen Stoffen im pulverigen Zustande, z. B. Pech, Camphor, Wermuth, welchen auch Salpeter und Alaun zugesetzt werden.

Man scheint in der Zeit, aus welcher die ägyptischen Mumien stammen, von den antiseptischen Wirkungen mehrerer metallischen Verbindungen nichts gewusst zu haben, wenigstens findet sich keine Spur von solchen in den Mumien. Will man unter Einbalsamiren auch die Anwendung solcher Stoffe zur Leichenconservirung rechnen, so sind hier noch einige Methoden, deren man sich namentlich zur Aufbewahrung von Leichnamen zu anatomischen Studien bedient, zu erwähnen.

Einlegen der Leichen in Auflösungen von Quecksilbersublimat, oder Einspritzen einer weingeistigen Lösung dieses Salzes, oder einer Lösung von arseniger Säure, waren längere Zeit die hierzu gebrauchten Mittel. Die Schädlichkeit dieser starken Gifte auch für diesen Zweck erkennend, ging das Bestreben der Kunst dahin, andere Stoffe an die Stelle der genannten zu setzen. Der Franzose Gannal empfiehlt, und sein Verfahren wird allenthalben sehr gerühmt, schwefelsaure Thonerde als Conservirungsmittel. Drei Mafs einer solchen Salzauflösung von einem specifischen Gewichte von 32° Beaumé reicht hin, um die Frischerhaltung des Cadavers eines Erwachsenen zu bewerkstelligen. Das Einspritzen geschieht mit der anatomischen Spritze ganz auf die gewöhnliche Art, am gewöhnlichsten durch einen in die Carotis gemachten Einschnitt. Gannal wendet sein Verfahren sogar zum Aufbewahren von Fleisch, das gegessen werden soll, an (s. Einpökeln).

Thierbälge zum Aufstellen in Naturalienkabinetten sind, obwohl nicht gegerbt, doch mehr vor den Motten als der Fäulniss der Haut zu schützen. Dies geschieht durch Einreiben mit einem Pulver, dessen Hauptbestandtheil arsenige Säure ist, oder was in neuester Zeit als sehr

vorzüglich gerühmt wird, durch Einstreuen getrockneten und fein gepulverten Eisenvitriols. *B—y.*

Einbrennen. Die für Glas- und Porzellanmalerei gebrauchten Metallfarben müssen durch Wiedereinsetzen der Gegenstände in einen Ofen zum Schmelzen gebracht und auf letzteren festhaltend gemacht werden, man nennt dies Verfahren Einbrennen, *cuisson, burning in.* Auch die Glasur auf Porzellan, Steingutmasse und ähnliches Geschirr, die nicht mit dem ersten Brennen glasirt werden können, muss durch ein zweites Einsetzen in den Ofen, das Einbrennen, befestigt werden (s. Glas und Porzellan, und Glas- und Porzellanmalerei).

Einbrennen der Eisenbleche heifst so viel als das Einsetzen der zugerüsteten Bleche in die Pfanne mit schmelzendem Zinn.

Einbrennen der Weinfässer s. Schwefeln. *B—y.*

Eindampfen, Eindicken, Einengen, Einkochen s. Abdampfen Thl. I. S. 1.

Einmachen. Man versteht unter Einmachen im allgemeinsten Sinne alle jene Operationen, die man einschlägt, um vegetabilische oder animalische Nahrungsmittel vor Gährung und Fäulniss zu schützen. Die Substanzen, deren man sich als conservirender Mittel bedient, und welche natürlich selbst zum Genusse tauglich seyn müssen, sind: Kochsalz, Zucker, Weingeist, Essig — um die conservirende Wirkung der Kohle, des Rauches und Anderes hier unerwähnt zu lassen, was der Sprachgebrauch unter Einmachen nicht zählt.

Die Wirkung der genannten Schutzmittel gegen Gährung und Fäulniss der Nahrungssubstanzen hat nicht bei allen derselben den gleichen Sinn. Man hat sich zu erinnern, dass die beiderlei Arten chemischer Selbstentmischungen, die mit den Namen Gährung und Fäulniss bezeichnet werden, unter ganz gleichen Umständen eintreten.

Gegenwart von Wasser, eine gewisse höhere Temperatur, Ferment und anfänglicher Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs sind die zur Einleitung der Gährung unerlässlichen Bedingungen, das Fehlen einer einzigen derselben macht die Gährung unmöglich.

Das Gleiche gilt von der Fäulniss, deren Producte auch das Gemeinschaftliche mit jenen der Gährung haben, dass die Summe ihrer Atome die gleiche, oder doch bis auf die Bestandtheile von Wasser die gleiche ist, wie die des noch nicht in Gährung oder Fäulniss getretenen Körpers, so dass also nur eine andere Atomenanordnung vor sich ging. Verschieden von diesen Arten chemischer Zersetzung ist diejenige, welche in neuester Zeit unter dem Namen Verwesung festgestellt worden ist, und deren Charakteristisches die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft ist.

Der Sauerstoffzutritt bei der Gährung und Fäulniss ist darum nothwendig, weil beide mit einem Verwesungsacte beginnen, dessen Nichteintreten oder Stillstehen auch das Aufhören der Gährung und Fäulniss zur Folge hat.

Was nun das Zurückhalten oder die Gährung bedingenden Umstände betrifft, so ist in Betreff der Temperatur bekannt, dass der Winter der Aufbewahrung von Speisevorräthen weit günstiger ist als

Digitized by Google

der Sommer, und dass gute Keller oder noch mehr Eisgruben zum Frischerhalten der Nahrungsmittel unschätzbar sind. Die Temperatur, in welcher Fäulniss vor sich gehen kann, ist nahe über 0° C., obschon sie da noch langsam stattfindet; je höher sich dieselbe steigert, um so rascher greift die Fäulniss um sich; und ganz ähnlich verhält es sich mit der geistigen Gährung, welche um so stürmischer erfolgt, je näher die Temperatur der Umgebung einem gewissen Maximum kommt, über welches hinaus die Gährung ganz aufhört.

Dass mit der Entfernung von Wasser, in vorliegenden Fällen also der Feuchtigkeit in den Zellen der Pflanzen- und Thiersubstanzen, der Hauptanlass der Selbstzersetzung weggenommen ist, beweist das Trocknen solcher Körper. Wo es dem gewünschten Ansehen und Geschmack der Nahrungsmittel keinen Eintrag thut, ist sicherlich dies, auf Pflanzenstoffe schon längst, in jüngster Zeit aber auch auf Fleisch (ohne Räuchern) mit gutem Erfolg angewandte Verfahren das vollkommenste Conservirungsmittel.

Die Wirkung des Kochsalzes, des Zuckers und Weingeistes, in welchen man Nahrungsmittel einmacht, beruht der Hauptsache nach wenigstens, in ihrer wasserentziehenden Eigenschaft.

Die Bildung der Salzlake beim Bestreuen von Fleisch mit Kochsalz ist nichts weiter, als dass das Blutwasser und andere Feuchtigkeit vom Kochsalz ausgezogen wird. (Die Aufbewahrung von Fleisch mittelst Kochsalz s. unter Einsalzen.) Pflanzenstoffe, unsere Wintergemüse, werden ebenfalls mit Salz eingemacht, das Ausziehen des meisten Wassers aus denselben wird hierdurch sehr befördert, und vollends zu Stande gebracht durch gelindes Zusammenpressen, was in den Haushaltungen durch Pressen, welche über den Einmachekufen angebracht sind, oder durch Auflegen von schweren Steinen auf die beweglichen Deckel geschieht.

Das auf diese Weise ausgezogene, dem Fauligwerden leicht ausgesetzte Wasser wird von Zeit zu Zeit abgeschöpft, die obere Schicht der eingemachten Substanz reingewaschen und mit etwas frischem Wasser beschüttet, das hauptsächlich nur die Rolle, den Zutritt der Luft abzuhalten, einnimmt. Sehr vollkommen ist diese für Bohnen, Sauerkraut, Rüben etc. angewandte Methode nicht, der Geruch der gebrauchten Kufen führt hinlänglich auf die Spuren stattgehabter Fäulniss.

Am wenigsten genügend ist das an einigen Orten gebräuchliche Verfahren, ohne Salz, nur durch Eindrücken in Kufen und Bedeckthalten, Gemüse einzumachen. Aus stark gesalzenen Gemüsen wird durch mehrstündiges Einlegen in kaltes Wasser vor dem Gebrauche, dasselbe fast ganz ausgezogen.

Das Einmachen mit Zucker, welches in der Regel nur mit Obstsorten vorgenommen wird, geschieht, wenn das Obst nicht sein frisches Ansehen und die ganze Gestalt behalten soll, durch Einkochen mit abgeschäumtem Zuckersafte, unter starkem Umrühren wegen leichtstattfindenden Anbrennens. — Latwergen.

Mit Obstsorten, welche im ganzen Zustande und frisch aussehend bleiben sollen, wird auf folgende Weise verfahren. Gröfsere Obstarten, Aprikosen, Zwetschen etc. werden mit mehreren Nadelstichen bis auf den Kern durchstochen und so in eine nicht zu concentrirte geklärte Zuckerlösung gebracht und mit dieser einige Zeit stehen gelas-

Digitized by Google

sen. Es wird dabei Wasser aus den Früchten ausgezogen und die Zuckerlösung wird dünner, sie wird nun abgegossen und aufs neue eingedickt wieder auf die Frucht gegossen und so lange in dieser Weise fortgefahren, bis die Concentration stark genug[1]) und das Fleisch des Obstes mit Zucker hinlänglich durchdrungen ist. Einige Obstarten ertragen es auch, ohne zu zerplatzen, dass sie mit dem Safte auf das Feuer gebracht einige Zeit erwärmt erhalten, aber nicht bis zum Kochen erhitzt werden; aber auch hierbei muss zwischen dem Erwärmen und Eindicken längeres Ruhigstehen und Erkalten wiederholt stattfinden.

Der Effect dieses Verfahrens beruht, neben der schützenden einhüllenden Wirkung des Zuckers gegen Luftzutritt, zumeist in der bekannten Thatsache, dass eine concentrirte Zuckerlösung auch bei Gegenwart von Ferment und der übrigen gährungsfördernden Umstände nicht gähren kann.

Die Wirkung weingeistiger Flüssigkeiten, Rum, Kirschwasser etc. zum Einmachen von Obst, kann mit der des Zuckers ganz in Parallele gestellt werden. Starker Weingeist über frische Pflanzen- oder Thierstoffe gegossen, zeigt sich bald geringhaltiger (zu dem Weingeiste der anatomischen Präparate muss zuweilen stärkerer nachgefüllt werden), ein Beweis, dass derselbe wasserentziehend wirkt.

Mit Zucker versetztes Obst hält sich durch Zugeben von etwas Weingeist vortrefflich; man legt z. B. ein reines mit Rum getränktes Fliefspapier während heifser Sommertage auf Latwergen oder andere eingemachte Früchte und sichert sie dadurch vor dem Eintreten der Gährung. Ganz verwandt ist hiermit die Thatsache, dass, wenn in gährenden Flüssigkeiten, Obstsäften, Maische etc. schon sehr viel Weingeist gebildet, und seine Quantität im Vergleich zum vorhandenen Wasser sehr grofs ist, die Gährung sehr verlangsamt, oder ganz aufgehoben wird.

Was aber die Disposition des Weingeistes selbst, zersetzt zu werden, betrifft, so ist diese um so geringer, je stärker derselbe ist.

Das Einmachen in Essig, welches mit einigen Früchten, Gurken, Bohnen, Kappern, Oliven etc. vorgenommen wird, beruht hauptsächlich wohl nur in der schützenden Wirkung dieser Flüssigkeit gegen den atmosphärischen Sauerstoff. Der Essig ist also mehr ein einhüllendes als ein chemisch wirksames Mittel. Holzessig wirkt stark fäulnisswidrig wegen seines Kreosotgehaltes, vielleicht kommt dem gewöhnlichen Frucht- oder Weinessig übrigens eine ähnliche antiseptische Wirkungsweise zu, wie den aromatischen Stoffen überhaupt, deren chemische Rolle hierbei aber noch wenig eruirt ist. Starker Essig wird nicht so leicht, sehr leicht aber verdünnter Essig der Selbstzersetzung heimgegeben, indem er kamig wird und andrerseits schleimige Producte absetzt; namentlich geschieht dies dann, wenn er dem Luftzutritt ausgesetzt ist.

Die in Essig eingemachten Früchte werden deshalb, da Essig in dieser Beziehung dem Weingeiste weit nachsteht, wohl bedeckt, was

---

[1]) Durch das öftere Kochen und Wiedererkaltenlassen wird auch der Vortheil erreicht, dass der Zucker seine Krystallisationsfähigkeit verliert, und das Unangenehme nicht eintritt, dass er bei längerm Aufbewahren nebst dem Obstzucker der eingemachten Früchte sich sandigkörnig ausscheidet.

Digitized by Google

durch Aufgiefsen einer Fettschichte bei den ruhigstehenbleibenden, durch Zupfropfen aber, oder Einschliefsen in ganz geschlossene Fässchen bei den in den Handel zu bringenden geschieht. Damit der Rest, der in angebrochnen Gefäfsen beim Verbrauche bleibt, nicht zu lange der Luft ausgesetzt bleibe, wählt man besser kleinere Gefäfse, denn gröfsere als Einmachegeschirr. Das Kamig- und Schaalwerden des Essigs geschieht in der Sommertemperatur sehr leicht, und es ist eine alte Erfahrung der Schnellessigfabrikanten, dass man fertigen Essig in den mindestens über 18° C. erwärmten Essigstuben nicht zu lange stehen lassen dürfe oder er sey mit etwas Weingeist versetzt. Es trifft dadurch die Oxydation (Verwesung) nicht den Essig, sondern den Weingeist, der vermöge derselben in Essig übergeht. Allmäliger Zusatz von etwas Weingeist zu solchem Essigeingemachten thut darum auch hier den Dienst besserer Conservirung.

Ausschluss der atmosphärischen Luft macht, wie schon angeführt, die Gährung so wie die Fäulniss unmöglich. Der in Obstsäften neben dem Zucker enthaltene Kleber, nur zum geringsten Theil der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt, wird zu einem Ferment und erhält die Eigenschaft, sehr grofse Quantitäten von Zucker in Weingeist und Kohlensäure umzuwandeln. Wird dagegen dieser nur anfangs nöthige Verwesungsact unmöglich gemacht, so ist die Gährung selbst unstatthaft. Der Kleber verliert aber auch unter gewissen Umständen ganz die ihm sonst so sehr eigenthümliche Neigung, in Verwesung überzugehen; unter den vielen Mitteln, die dies bewirken, ist nur eins hier zu erwähnen. Durch Erhitzen bis zum Kochpunkte des Wassers ist dem Kleber die Eigenschaft, Gährung zu erregen, genommen.

Durch die mit Recht so berühmt gewordene Appert'sche Einmachemethode wird die Luft von den Substanzen, die aufzubewahren sind, abgehalten, und in den Obstsäften (oder unversehrtem Obste) dem der chemischen Anziehung des Sauerstoffs geneigten Kleber durch die Hitze diese Eigenschaft genommen.

Es werden, wiewohl seltener, und nur zum Gebrauche für die Marine Fleischspeisen, sehr häufig aber Obstarten auf diese Weise eingemacht. Zu letzteren bedarf es des Zuckers nicht, obschon man, um sie zu versüfsen, etwas aufstreut, auch wohl etwas Gewürze zugiebt.

Die reifen Früchte werden abgetrocknet möglichst enge auf einander in Blechgefäfse oder Gefäfse von gut gekühltem Glas gelegt, mit etwas Zucker bestreut, und nun jedes einzelne mit einem Tuch umbunden in ein gemeinschaftliches Gefäfs mit Wasser gestellt. Das Wasser wird zum Kochen gebracht und einige Zeit darin erhalten. Man kann dem Wasser etwas Kochsalz oder ein anderes Salz zusetzen, um seinen Kochpunkt zu erhöhen. Es wird durch Verdünsten des Wassers der Früchte die Luft aus den Einmachegefäfsen ausgetrieben, sind diese von Blech, so können die darauf passenden Blechdeckel aufgelöthet werden; Glasgefäfse werden mit gutschliefsenden in Hausenblasenlösung getauchten Korkstöpseln rasch verschlossen, oder mit Thierblase umbunden. Dies Verfahren vereinigt Einfachheit und Wohlfeilheit mit der Erreichung guten Aussehens und Wohlgeschmacks der eingemachten Früchte. Ganz ähnlich so ist das Verfahren für Fleischspeisen etc. Man kann sich sehr zweckmäfsig, wo die Kosten

angewandt werden wollen, statt des Wasserkessels eines Dampfapparats bedienen.

Früchte, welche durch Kochen mit Gewürzen schon zubereitet sind, wie z. B. Oliven, werden auch durch einfaches Einlegen in feine Oele, z. B. Baumöl, eingemacht, ebenso legt man zubereitetes Fleisch in geschmolzenes Fett, das es nach dem Erkalten ganz umhüllt und vor dem Faulen schützt. Da aber anhängendes Fett dem Wohlgeschmacke vieler Speisen schadet oder doch der Angewöhnung des Gaumens zuwider ist, und weil auch jedes Fett beim Altwerden einen unangenehmen Geschmack annimmt, so hat dies Verfahren nur eingeschränkte Anwendung. Kalte Fleischpasteten erhalten sich nächst dem Einflusse der zugesetzten starken Gewürze, hauptsächlich nur vermöge grofsen Vorwiegens des Fettgehaltes längere Zeit gut[1]). *B—y.*

Einmaischen, *démélage*, *mashing*. Ein in der Bierbrauerei (vergl. Bier, Thl. I. S. 775), Korn- und Kartoffelbranntweinbereitung und Fruchtessigfabrikation vorkommendes Geschäft. Es ist unter Einmaischen in den letztgenannten Fabrikationszweigen ungefähr dasselbe zu verstehen, was es in der Bierbrauerei bedeutet. Bei Darstellung des Kornbranntweins und Fruchtessigs werden aber anstatt blofsen Malzes wie in der Bierbrauerei, ungekeimtes geschrotenes Getreide, Weizen, Roggen, Gerste, mit etwas Malzschrot versetzt, in der Kartoffelbranntweinbereitung die gequellten zerquetschten Kartoffeln unter Malzzusatz in dem Maischbottich mit Wasser von einer bestimmten höhern Temperatur übergossen (Einteigen), stark umgearbeitet und durch Zusetzen von mehr kaltem Wasser zugekühlt. Das Nähere über diesen Gegenstand s. unter dem Art.: Maische. *B—y.*

Einpökeln s. Einsalzen.

Einsalzen. Ueber die wasserentziehende Wirkung des Kochsalzes bei seiner Verwendung zum Conserviren der Nahrungsmittel, und über das Einsalzen von vegetabilischen Substanzen s. Art. Einmachen. Das Einsalzen des Fleisches (Einpökeln), wie es für Schiffs- und Festungsverproviantirungen z. B. geschehen muss, erleidet mancherlei Verschiedenheiten des Verfahrens. Alles zum Einpökeln bestimmte Fleisch soll nicht zu jung seyn, und nach dem Abschlachten des Viehes unpräparirt nicht länger liegen bleiben, als bis es erkaltet ist, es soll in möglichst grofsen Stücken gelassen und davon alles Fett und Knochen sorgfältig abgesondert werden. Das Fleisch wird nun mit Kochsalz eingerieben und in eine Kufe gelegt, wobei sich vieles Wasser aus demselben auszieht; aus der Lake heraus kommt es nun sehr häufig in eine eigene Pökelbrühe, welche in einer wässerigen Lösung von Kochsalz, Zucker oder Zuckersyrup, und etwas Salpeter, der dem Fleische eine schön rothe Farbe ertheilt, am gewöhnlichsten besteht. Beim Einpökeln auf englische Art wird 192 Kochsalz, 3 Salpeter, 32 Zucker in 1200 Wasser gelöst. In einer solchen Brühe bleibt das Fleisch, bis es fertig ist, mehre Wochen lang liegen. Viel kürzer ist das Verfahren, dass man eine Mischung von Kochsalz, Zucker und Salpeter auf das Fleisch einreibt, es damit bestreut, in die Einpökelfässer fest einlegt und mit Gewichten zusammenpresst, so dass die aus-

[1]) S. auch Appert's Methode Thl. I. S. 432.

Digitized by Google

gezogene Salzlake dasselbe bedeckt. Zum Versenden wird das Pökelfleisch entweder aus der Brühe genommen, abgetrocknet, mit Kleie bestreut und ohne Rauch oder auch im Rauch gedörrt, oder es wird in eigene Fässer recht fest eingepresst, so dass keine Luftzwischenräume da seyn können, mit der Brühe ganz übergossen und wohlzugeschlagen verschickt.

Long liefs sich in England folgendes Einpökelverfahren patentiren. Das Thier wird durch einen Schlag auf den Kopf getödtet, dann ihm zwischen der sechsten und siebenten Rippe ein Messer in's Herz gestofsen und in diese Wunde, nachdem es ausgeblutet, wird die Spitze einer Druckpumpe gesetzt und eine warme Lösung von Kochsalz und Salpeter eingespritzt, bis alle Gefäfse voll sind, d. h. bis dieselbe durch das Herz wieder ausläuft. Je nach der Dauer, für die das Fleisch zur Aufbewahrung bestimmt ist, wird schwächere oder stärkere Auflösung genommen. Das Fleisch wird mit Salzschichten zwischengelagert verpackt.

Daran schliefst sich Gannal's Methode an, welcher auch durch Einspritzen das Fleisch conserviren will, allein nicht Kochsalz ist das antiseptische Mittel desselben, sondern eine Lösung von Chloraluminium. Die ungefährliche Einwirkung desselben auf unsern Organismus, wenn es nur in geringer Menge genossen wird, und die Geschmacklosigkeit des Salzes veranlassten Gannal zu seinen Versuchen hierüber. Die Stärke der Salzlösung soll 10^0 Beaumé seyn, und der Erfinder sagt, dass 9 — 12 Liter einer solchen Lösung zum Einspritzen eines ganzen Ochsen ausreichen und dass nur $1\frac{1}{2}$ — 2 Kilogramme des Salzes in das Thier gebracht werden.

Das auf diese Weise zubereitete Fleisch wird wie gewöhnliches Pökelfleisch getrocknet oder geräuchert und vor dem Verbrauche 24 Stunden in kaltes Wasser gelegt.

Ganz abgesehen von der Wahl des als Schutzmittel gegen Fäulniss angewandten Salzes sollte billigerweise im Grofsen der Methode der Einspritzung, vor dem Einweichen aus Gründen der Sache selbst und aus ökonomischen Rücksichten der Vorzug gegeben werden.

Fische, z. B. Heringe, werden von den verschiedenen Nationen, die Heringsfang treiben, auf verschiedene Art eingesalzen. Das Verfahren der Holländer, das beste, besteht im Einlegen der Fische, welchen der Kopf mit einer Scheere abgeschnitten wurde, und die beliebig sonst gereinigt werden können, in Salzlake, Wiederherausnehmen nach einem Tage, Abtrocknen und schichtenweises Einlegen in Tonnen zwischen Salz. Ans Land gebracht werden die Fische herausgenommen, abgetrocknet, die Lake gekocht und geschäumt. Nun endlich werden die Heringe in die Versendungstonnen gelegt, jede Lage mit Salz bestreut und zuletzt zusammengepresst. Die Lake wird aufgegossen und wenn sie sich nicht mehr einzieht, wird das Fässchen zugeschlagen. Der Salzverbrauch bei diesem Verfahren ist sehr grofs. Aehnlich werden Sardellen, und die Fischroggen (Caviar z. B.) behandelt. *B—y.*

Einsaugung s. Absorption Thl. I. S. 11.

Eintrocknen s. Abdampfen Thl. I. S. 1.

Einweichen s. Auflösen Thl. I. S. 593.

Eis (*κρύσταλλος*, *Glacies*, *Glace*), gefrornes Wasser, Wasser im Zustande der Starrheit. Das Wasser allein unter allen Körpern geniefst den Vorzug, wenn es einer ist, dass es in der Sprache des Lebens sowohl wie der Wissenschaft seinen Namen mit dem Aggregatzustande ändert, und eben daher schreibt sich der Gebrauch, in Werken wie dieses gesondert vom Eise zu handeln. Offenbar hat dazu Veranlassung gegeben die grofse und so verschiedenartige Rolle, welche das Wasser als flüssige und als starre Substanz im Haushalte der Natur spielt, nicht aber etwa eine besonders ausgebildete Kenntniss von ihm im Zustande der Starrheit, denn vom Eise wissen wir in mancher Beziehung weniger als von anderen starren Substanzen, obwohl wir so viel wissen, dass es weder für sich noch in seinem Verhalten zum Wasser irgend eine specifische Eigenthümlichkeit zeigt.

Das Eis entsteht, sobald dem Wasser hinreichend Wärme entzogen wird. Bei völliger Ruhe kann aber letzteres bedeutend unter den Nullpunkt unserer Thermometerscale erkältet werden, ehe die Eisbildung beginnt. Fahrenheit, der im Jahre 1721 diese Erscheinung zuerst beobachtete, sah in einer Glaskugel das Wasser noch bei — 7°,5 R. flüssig; Gay-Lussac, als er es mit Oel bedeckt hatte, noch bei — 9°,6 R. und Dalton gar bei — 11°,4 R. Wenn die Erkaltung des Wassers in einer zur Spitze ausgezogenen Glaskugel vorgenommen wird, in der es zuvor ausgekocht und dann hermetisch verschlossen worden ist, so erfolgt die Gefrierung in dem Augenblicke, da man die Spitze abbricht. Dies hat wohl früher den Glauben veranlasst, es werde die Eisbildung durch den Luftdruck veranlasst, es ist aber nicht dieser, sondern die Erschütterung beim Abbrechen der Spitze die Ursache des Gefrierens. Denn auch in der ungeöffneten Glaskugel so gut wie in einem nie verschlossenen Gefäfse tritt die Eisbildung ein, so wie man das Wasser durch Stofsen des Gefäfses oder Reiben seiner Aufsenseite mit Wachs u. drgl. in Erschütterung oder auch nur in Bewegung versetzt, doch reicht bei einer nur mäfsigen, z. B. bis — 5° R. getriebenen Erkaltung ein sanftes Bewegen, ein blofses Umrühren, der ganzen Wassermasse nicht hin, sondern es muss ein Erschüttern der einzelnen Theilchen seyn. Hineingeschüttete Theilchen fester Substanzen, Staubtheilchen bewirken auch sogleich die Eisbildung, wie denn aus diesem Grunde trübes Wasser sich nicht oder sehr wenig ohne Gefrieren unter Null erkalten lässt. Besonders schnell erfolgt aber das Gefrieren, so wie man das erkaltete Wasser mit einem Stückchen Eis berührt. Alles dies sind Erscheinungen, die sich bei dem Gestarren anderer geschmolzener Substanzen, so wie bei dem Krystallisiren von Salzen aus wässerigen Lösungen ganz eben so wiederfinden.

Bei dem Gefrieren des Wassers entweicht Wärme, die latente oder gebundene Wärme, welche den flüssigen Zustand des Wassers bedingt. So lange diese nicht entwichen ist, kann kein Gefrieren erfolgen. Die Schwierigkeit des Entweichens dieser Wärme ist allein die Ursache der verzögerten Eisbildung. Wenn Eis schmilzt, wird die gebundene Wärme wieder aufgenommen und diese Aufnahme erfolgt ohne alle Schwierigkeit, denn das Eis lässt sich nicht über den Nullpunkt unserer Thermometerscale so erwärmen, wie sich das Wasser unter denselben erkälten lässt. Vielmehr ist der Schmelzpunkt des Eises ein völlig unveränderlicher (auch vom Luftdrucke ganz unabhän-

Digitized by Google

giger), und eben wegen dieser köstlichen Eigenschaft hat man ihn zum Nullpunkte unserer Thermometerscale gewählt.

Die gebundene oder latente Wärme, welche das Wasser beim Gefrieren entlassen, und das Eis beim Schmelzen wieder aufnehmen muss, ist Gegenstand mehrfacher Bestimmungen gewesen von Black, Wilke und Lavoisier. Nach dem Versuche des Letztern nahm man sie bisher ganz allgemein zu 75° C. oder 60° R. an, wiewohl die Resultate der einzelnen Bestimmungen zwischen 73° und 76° C. schwankten. Nach einer neueren Untersuchung von Provostaye und Desains beträgt sie indess 79°,1 C. und dieses Resultat ist als von Regnault bestätigt anzusehen, insofern er die Zahl 79°,06 C. erhielt. Das Mittel hiervon 79°,08 C. = 63°,27 R. kann wohl als Ausdruck der Wahrheit angesehen werden. Hiernach bedarf es denn ein Pfund Wasser von 79°,08 C. oder 63°,27 R., um ein Pfund Eis von 0° zu schmelzen und zwei Pfund Wasser von 0° zu erhalten.

Beim Uebergang des Wassers in Eis findet eine Ausdehnung statt, an Betrag zwar gering, aber an Gewalt sehr grofs, so dass Gefäfse von beträchtlicher Festigkeit dadurch zersprengt werden. Schon die Mitglieder der Florentiner Akademie in der Mitte des 17ten Jahrhunderts machten diese Erfahrung, und später ist sie mehrfach sehr augenfällig bestätigt worden. Bei einem Versuche, den Wahl zu Michelstädt im Odenwalde anstellte, wurde eine mit Wasser gefüllte und fest verschlossene Bombe von 18⅓ Par. Zoll Durchmesser und 2¾ Zoll Wanddicke bei Aussetzung einer Temperatur von — 17° R. mit solcher Gewalt zersprengt, dass Stücke von 150 Pfd. zehn Schritt weit flogen. Das Eis muss also specifisch leichter seyn als Wasser, was denn auch schon aus dem Schwimmen desselben auf Wasser Jedermann bekannt seyn wird. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Dumas beinahe 0,95, nach Williams 0,945, nach Irvine und Scoresby 0,937 und nach Osann 0,9268. Luftblasen, von denen das Eis nur schwierig ganz zu befreien ist, legen diesen Bestimmungen bedeutende Hindernisse in den Weg.

Ungeachtet das Wasser beim Gefrieren sich ausdehnt, theilt doch das einmal gebildete Eis die Eigenschaft aller Körper, dass es bei Erkaltung sein Volum verringert und bei Erwärmung (natürlich unterhalb Null) vergröfsert. Nach Heinrich's Bestimmung verkürzt sich ein Eiscylinder für eine Erkältung von 10° R. um 0,0003064.

Auch mechanischen Kräften giebt das Eis nach; es ist kein ganz spröder Körper. Als Bevan von einer gröfsern Eismasse ein Parallelepipedum von 100 Zoll Länge, 10 Zoll Breite und 3,97 Zoll Dicke abschnitt, so dass es am einen Ende noch mit der Masse verbunden blieb, konnte er durch ein Gewicht von 25 Pfd., das er 2 Zoll vom andern Ende wirken liefs, eine Biegung von 0,206 Zoll hervorbringen. Darnach berechnete er den Elasticitätsmodulus des Eises zu 2100000 Fufs engl., während dieser Modulus für das Wasser, nach Canton's Versuchen, 2178000 Fufs betragen würde.

Die grofse Festigkeit des Eises, die durch diese und frühere Messungen wissenschaftlich festgestellt worden, ist niemals auffallender dargethan, als bei Gelegenheit des Eispalastes, den die Kaiserin Anna im Winter 1740 in St. Petersburg erbauen liefs. Vor demselben standen sechs Kanonen, aus welchen Kugeln von Werg und von Eisen mit

einer Ladung von ¼ Pfd. Pulver ohne Schaden abgeschossen werden konnten.

Die Formen, in welchen das Eis für gewöhnlich erscheint, sind sehr mannichfaltig. In ruhigem Wasser bildet es sich dort zuerst, wo die Erkältung am gröfsten ist. Daher entstehen in offenen Gefäfsen, wie in Flüssen und Seen, zuerst am Rande spiefsige Krystalle, die zusammen wachsen und bald eine feste Decke bilden, die fortwährend an Dicke zunimmt und ein mehr oder weniger blasenfreies Glas darstellt. In rasch strömenden Flüssen bildet es sich bei grofser Kälte am Boden und an Hervorragungen desselben in Gestalt einer spiefsigen schwammigen Masse, die man Grundeis nennt. Aus der Atmosphäre endlich sehen wir es unter der Gestalt von Schneeflocken und Hagelkörnern herunterkommen. Alle diese Formen sind indess nur als Störungen der wahren Gestalt zu betrachten.

Die wahre Gestalt ist eine regelmäfsige Krystallgestalt, wie wir sie bei den meisten unorganisirten starren Substanzen wahrnehmen, und ohne Zweifel bei allen beobachten würden, wenn wir sie unter die geeigneten Umstände zum Krystallisiren versetzen könnten. In dieser Krystallgestalt hat man es indess bisher noch nicht künstlich darzustellen vermocht. Durch Beobachtungen an Krystallen, die mehr oder weniger ausgebildet, im Freien gefunden worden, in den sogenannten Eishöhlen oder einzeln auf der Eisdecke einer gefrorenen Wassermasse, ist so viel ermittelt, dass die Grundform entweder eine doppeltsechsseitige Pyramide oder ein Rhomboëder ist (Hericart de Thury, Smithson, Clarke, Brewster). Das krystallinische Gefüge der Hagelkörner, so wie die grofse Mannichfaltigkeit der Formen des Schnees und der Eisblumen befrorener Fensterscheiben entspringt aus einem Zusammenwachsen der einfachen Krystalle.

Die Krystallgestalt des Eises wird auch durch sein optisches Verhalten bestätigt. Wiewohl es nämlich für gewöhnlich als ein klares, farbloses Glas ohne doppelte Strahlung erscheint, so hat doch Brewster gefunden, dass eine auf ruhigem Wasser bei gelindem Frost gebildete Eisplatte, aus welcher ein paar Rhomboëderspitzen hervorragten, senkrecht gegen ihre Dicke sich im polarisirten Lichte wie ein einaxiger Krystall verhielt. Demgemäfs muss das Eis auch doppelte Strahlenbrechung zeigen und für jeden der beiden Strahlen, in die das durchgehende Licht dabei zerfällt, einen besondern Brechungscoëfficienten besitzen. Man kennt diese indess noch nicht, sondern nur einen einzigen, den des klaren Eisglases, der gleichsam ein Mittel von beiden darstellt, nach Wollaston (für violette Strahlen) 1,310, nach Brewster 1,307 beträgt, während der vom Wasser = 1,336 ist.

Für Wärme aus dunkler Quelle ist das Eis ein Nichtleiter, in noch höherm Grade als Wasser. Der Wärme aus leuchtender Quelle, der Wärme der Sonnenstrahlen, gestattet es aber, wenn es sonst nur klar ist, einen freien Durchgang, ohne sich dabei zu erwärmen. Daher die für Unkundige so überraschende Erscheinung, dass man mittelst einer Linse aus Eis die Sonnenstrahlen wie durch ein Brennglas sammeln und zur Entzündung brennbarer Substanzen verwenden kann.

Seine specifische Wärme beträgt nach Clement und Desormes 0,72, nach Kirwan 0,90, nach Avogadro 0,92, gegen die des Wassers = 1,00.

Digitized by Google

Ungeachtet das Eis nicht eher schmilzt als bis es in die Temperatur 0° versetzt worden, geht es doch unterhalb dieses Punktes in Dampfgestalt über. Bei allen in freier Natur vorkommenden Kältegraden, und vielleicht noch bei weit niedrigeren, verdunstet es. Dies ist nicht allein durch directe Wägungen aus dem Gewichtsverluste, den es erleidet, nachgewiesen, sondern geht auch aus der Tafel S. 437 Thl. II. hervor, welche zeigt, dass das Eis noch bei — 20° C. eine Spannkraft von 1,333 Millimeter Quecksilberdruck besitzt.

Das Eis, völlig trocken, ist ein Nichtleiter der Elektricität. Lässt man Wasser in dem Kreis der Volta'schen Kette gefrieren, so hört alle Wirkung auf (Erman). Wegen seines Isolationsvermögens wird es auch durch Reiben elektrisch. Achard hat sogar eine Elektrisirmaschine mit einem Eiscylinder dargestellt. *P.*

Eiscalorimeter s. Calorimeter Thl. II. S. 28.

Eisen. **Eigenschaften.** Chemisches Zeichen: Fe (*Ferrum*). Atomgewicht = 339,205. Die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Eisens sind unter dem Artikel Meteoreisen nachzusehen. Das künstlich dargestellte Eisen ist entweder reines Eisen, Stabeisen, Roheisen oder Stahl.

1) Reines Eisen.

Die Eigenschaften des reinen Eisens sind bisher nicht mit der Genauigkeit untersucht worden, wie dies mit den Eigenschaften der drei im Grofsen gewonnenen und praktisch wichtigen Eisensorten, Stabeisen, Roheisen und Stahl, der Fall ist. Reines Eisen wird erhalten, wenn man 4 Gewichtstheile Feilspäne von gutem Stabeisen, oder besser 4 Gewichtstheile zerschnittenen, feinen Eisendraht (weil zu dünnen Drahtsorten nur das am wenigsten verunreinigte Eisen angewendet werden kann) mit etwa 1 Gewichtstheil reinem Eisenoxyd, Eisenoxyd-Oxydul, feingepulvertem Eisenglanz oder Magneteisenstein mengt, das Gemenge in einen hessischen Tiegel bringt, mit einer Schicht metallfreien Glaspulvers bedeckt, den Tiegel verkittet, und ihn, am besten in einem Sefström'schen Gebläseofen, der stärksten Weifsglühhitze aussetzt. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds oder Oxyd-Oxyduls verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Stabeisens, während das überschüssige Oxyd vom schmelzenden Glase aufgenommen wird. Auf diese Weise kann man sich gut geflossene Reguli reinen Eisens bis zu einem Gewichte von ½ Pfund und darüber verschaffen. In kleineren Quantitäten erhält man es mittelst Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas, welche Operation sehr leicht in einer Glas- oder Porzellanröhre, unter Beihülfe einer noch nicht die Siedhitze des Quecksilbers erreichenden Temperatur ausgeführt werden kann. Das Eisen bleibt alsdann in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, welches aber, wie Magnus fand, wegen seiner höchst feinen Zertheilung, gleich dem Platinschwamme, die Eigenschaft besitzt, Gase in sich zu condensiren, und sich daher, beim Zutritt der Luft, zu entzünden und zu verbrennen. Noch leichter geschieht dies, wenn das zur Reduction angewendete Eisenoxyd nicht rein, sondern mit einem feuerfesten Körper, wie Thonerde, Kieselerde u. s. w. verunreinigt war. In diesem Falle tragen nämlich diese Substanzen zu einer noch gröfseren Vertheilung der feinen, metallischen Eisentheile bei, und vergröfsern da-

durch die Berührungsoberfläche zwischen Eisen und Sauerstoff. Um die Verbrennlichkeit des reducirten Eisens zu verhüten, muss man den Reductionsprocess bei einer höheren Temperatur vornehmen, als derselbe eigentlich erfordert. Hierdurch bewirkt man ein Zusammensintern der metallischen Theile, das reducirte Eisen bleibt als eine graue schwammige Masse zurück und entzündet sich nicht mehr von selbst.

Das nach der zuerst angegebenen Methode dargestellte reine Eisen hat im geschmolzenen Zustande eine fast silberweifse Farbe, einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, und besitzt die Fähigkeit, eine ausgezeichnete Politur anzunehmen. Es ist weicher als gewöhnliches Stabeisen, hat aber einen hohen Grad von Zähigkeit. Berzelius fand das specifische Gewicht desselben = 7,8439. Als es zu einer dünnen Platte ausgewalzt worden war, verminderte sich sein specifisches Gewicht merkwürdiger Weise bis auf 7,6, und nach Ausreckung desselben in einen $^1/_{16}$ Zoll dicken Draht bis auf 7,75. Diese Anomalien rühren, nach Berzelius' Meinung, möglicher Weise von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Wassers und der des Eisens her, welche natürlich in demselben Verhältnisse zunehmen muss, als sich die Oberfläche des Eisens vergröfsert, und durch die das unter Wasser hängende Eisenstück mit einer zwar äufserst dünnen, aber doch zur Gewichtsverminderung des Eisens beitragenden, luftleeren oder lufterfüllten Schicht umgeben wird. Es liefse sich jedoch auch annehmen, dass der Grund zu diesem sonderbaren Phänomen in der Verschiedenheit der molecularen Anordnung bei dem geschmolzenen, gewalzten und zu Draht gezogenen reinen Eisen zu suchen sey. In dem erstgenannten, stets mehr oder weniger krystallinischen Metalle können die Molecule eine, für die gröfstmöglichste Dichtigkeit der Masse, zweckmäfsigere Anordnung haben, als in den beiden anderen, bei denen diese Anordnung durch den Process des Walzens oder Ausreckens in verschiedenem Grade gestört worden ist. Ein analoges Beispiel für ein solches Verhalten dürfte das Wismuth liefern, welches durch blofses heftiges Zusammenpressen, ohne dass seine Oberfläche vergröfsert wird, dichter zu werden scheint [1]). — Die specifische Wärme des reinen Eisens ist wahrscheinlich etwas geringer als 0,11379, welche Zahl, nach Regnault, die specifische Wärme des Stabeisens ausdrückt, wenn die des Wassers = 1 gesetzt wird. Aus Regnault's Versuchen mit Stabeisen, Gussstahl und weifsem Roheisen scheint nämlich hervorzugehen, dass die Wärmecapacität des Eisens mit seinem Kohlenstoffgehalte zunimmt. Das reine Eisen ist noch schwieriger schmelzbar als Stabeisen. Es vermag den Magnetismus weniger in sich zurückzuhalten als letzteres, obgleich es stärker vom Magnete angezogen wird. Dagegen ist dasselbe ein besserer Leiter der Elektricität als jedes kohlenstoffhaltige Eisen, und ist der Oxydation durch die gemeinschaftliche Einwirkung von Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure noch mehr ausgesetzt als dieses.

2) Stabeisen.

Gutes Stabeisen enthält, als wesentlichen Bestandtheil, in der Regel $^1/_4$ bis $^1/_2$ Procent Kohlenstoff. Unter seine zufälligen Bestandtheile, die jedoch meist in noch weit geringerer Menge auftreten, ge-

[1]) Marchand und Scheerer in Erd. u. March. Journ. f. prakt. Chemie, XXVII. 4. S. 209.

Digitized by Google

hören vorzüglich Schwefel, Phosphor, Silicium und Mangan, von denen die beiden ersteren die schädlichsten Einflüsse auf die Güte des Stabeisens haben, Silicium dagegen weniger, und Mangan gar nicht schädlich, in mancher Beziehung sogar von guter Wirkung ist. Je nach dem Gehalte an Kohlenstoff und zufälligen Beimengungen, sind die Eigenschaften verschiedener Stabeisensorten mehr oder weniger grofsen Verschiedenheiten unterworfen.

Die Farbe des Stabeisens ist lichtgrau, einerseits in's lichtbläulich Graue, ja fast Silberweifse, andererseits in's Dunkelgraue übergehend. An diesen verschiedenen Nüancen ist nicht die relative Menge des Kohlenstoffs allein Schuld, sondern auch der Gehalt an unwesentlichen Beimengungen trägt hierzu bei. Eine sehr helle Farbe des Stabeisens kann vorzüglich herrühren 1) von einem Mangel an Kohlenstoff, 2) von einem Gehalt an Silicium, 3) von einem Gehalt an Phosphor; eine verhältnissmäfsig dunkle Farbe dagegen 1) von einem grofsen Kohlenstoffgehalte, 2) von einer Verunreinigung durch Schwefel, 3) von einem Mangangehalte. In den meisten Fällen werden natürlich mehre von diesen Ursachen zugleich wirksam seyn.

Der Glanz des Stabeisens ist nicht von dessen Farbe abhängig, indem lichte und dunkle Sorten desselben sowohl starken als schwachen Glanz haben können. Ein Ueberfluss von Kohlenstoff, so wie auch ein fast gänzlicher Mangel desselben, ferner ein Gehalt an Silicium und Phosphor bewirken gröfseren, ein mittlerer Kohlenstoffgehalt dagegen, so wie das Vorhandenseyn von Schwefel und vielleicht Mangan, geringeren Glanz. Eine unmittelbare Folge aus dem Angeführten ist es also: 1) dass sehr lichtes und zugleich stark glänzendes Stabeisen entweder zu wenig Kohlenstoff enthält (in diesem Falle besitzt es einen Stich in's Bläuliche), oder dass es stark durch Silicium oder Phosphor verunreinigt ist (in welchem Falle die Farbe fast rein weifs erscheint); 2) dass sehr dunkles und wenig glänzendes Stabeisen vielleicht Kohlenstoff in hinreichender Menge, aber möglicher Weise Schwefel (oder Mangan?) enthält; 3) dass lichtes und wenig glänzendes Eisen sehr wahrscheinlich einen mittleren Kohlenstoffgehalt und nur geringe Beimengungen schädlicher Bestandtheile bei sich führt, indem beträchtliche Mengen von Phosphor und Silicium seinen Glanz vermehren, Schwefel aber seine Farbe dunkler machen würde; 4) endlich, dass dunkles und doch zugleich glänzendes Eisen einen etwas hohen Kohlenstoffgehalt, aber keine bedeutende Quantität schädlicher Gemengtheile besitzt, denn Schwefel würde seinen Glanz geringer, Silicium oder Phosphor aber seine Farbe lichter machen. Haben daher Farbe und Glanz einer Stabeisensorte die unter 3 und 4 angeführte Beschaffenheit, so ist Grund vorhanden, gute Eigenschaften bei derselben vorauszusetzen. Noch genügendere Schlüsse auf die Güte des Stabeisens lassen sich aber thun, wenn man die Merkmale, welche Farbe und Glanz an die Hand geben, noch mit denen combinirt, welche sich aus der Textur entnehmen lassen.

Textur. Je nachdem Stabeisen zu dickeren oder dünneren Stäben ausgereckt, oder gar zu Draht ausgezogen wurde, ist die Textur desselben eine verschiedene. Wird also die Gröfse des Querschnittes eines Eisenstabes nicht berücksichtigt, so können Eisenstäbe von sehr ungleicher Dicke eine ganz ungleiche Textur haben, in der That aber doch aus einerlei Eisen bestehen. Die Erkennung der Textur des

Stabeisens ist aber noch mit einer Schwierigkeit anderer Art verbunden. Da nämlich die Textur eines Körpers mit Genauigkeit nur auf seinem Bruche erkannt werden kann, indem sich hier die innere Anordnung seiner gröfseren Theile dem Auge aufschliefst, so ist es klar, dass die Textur bei allen geschmeidigen Körpern schwierig zu beurtheilen seyn wird, weil ihre Bruchfläche nur ein mehr oder weniger modificirtes Bild ihrer inneren Theilanordnung zu geben vermag. In hohem Grade ist dies aber der Fall bei einem nicht allein sehr geschmeidigen, sondern zugleich auch aufserordentlich festen und zähen Metalle, wie das Stabeisen. Eine wahre Bruchfläche lässt sich bei demselben, wenn es guter Qualität ist, gar nicht hervorbringen, sondern nur eine Zerreifsungsfläche, auf welcher mehr oder weniger Haken und Sehnen, als Folge der geschehenen Dehnung und Zerreifsung hervorragen. Soviel lässt sich jedoch aus der Beschaffenheit der Zerreifsungsfläche mit Sicherheit entnehmen, dass die Textur des Stabeisens desto körniger ist, je weniger dasselbe mechanischem Drucke (durch Walzen, Hämmern und dergleichen) ausgesetzt worden ist. Ein Stück einer fertig gefrischten und langsam erkalteten Luppe (gefrischtes aber noch nicht ausgeschmiedetes Stabeisen) hat ein ganz körniges Gefüge. Diese krystallinischen Körner, welche man sich nicht wie blofs aneinandergefügte Krystallindividuen, sondern vielfach mit einander verwachsen denken muss, verlieren durch Ausrecken unter dem Hammer oder durch das Auswalzen ihre Gestalt, und werden band- oder fadenförmig, und zwar um so mehr, je dünner die Stangen sind, in welche das Eisen ausgehämmert oder ausgewalzt worden. Will man aus der Beschaffenheit der Zerreifsungsfläche zweier Stabeisensorten einen Schluss auf die Güte derselben ziehen, so ist es also erforderlich, dass man Stäbe von gleicher Breite und Dicke hierzu anwendet. Quadratstäbe unter 1 Zoll Seite, und Bandstäbe unter $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke wählt man nicht gern, weil sonst die Beurtheilung unsicherer wird, indem einestheils die Faden und Sehnen zu dünn werden, anderentheils auch weniger gute Stabeisensorten in sehr dünnen Stangen eine mehr oder weniger fadige und sehnige Textur erlangen. Je mehr sich nun auf der Bruchfläche das Bild einer schwierigen Zerreifsung ausprägt, je mehr Haken und Zacken (wenn der Eisenstab gröfsere Durchschnitts-Dimensionen hat) oder Sehnen und Faden (wenn derselbe geringere besitzt) sich auf derselben zeigen, desto zäher und fester ist das betreffende Stabeisen. Zeigen sich daher Körner, welche mehr zerbrochen als zerrissen sind, so ist eine entgegengesetzte Eigenschaft desselben kaum einem Zweifel unterworfen, und hauptsächlich entweder ein Gehalt an Phosphor oder Silicium, oder von beiden zugleich zu vermuthen. Schwefel verhindert weniger die Bildung einer guten Zerreifsungfläche, ein zu hoher Kohlenstoffgehalt kann aber ebenfalls darauf hinwirken. Farbe und Glanz des Stabeisens geben alsdann nähere Aufschlüsse über den wahrscheinlichen Grund seiner schlechteren Qualität. — Nicht hinreichend gefrischtes Stabeisen pflegt oft aus einem Gemenge von fast noch unverändertem Roheisen und fertig gebildetem Stabeisen zu bestehen, und daher einen gemischten Bruch zu besitzen, indem sich auf demselben theils Sehnen und Zacken, theils kantige Körner zeigen, welche letzteren die Stellen verrathen, an denen sich das noch zu sehr kohlenstoffreiche Eisen befindet. — Wird sehniges Stabeisen bis zur Schweifs-

Digitized by Google

hitze gebracht, und dann plötzlich in Wasser abgelöscht, so verliert es seine Textur, wird körnig, und zeigt auf dem Bruche eine körnig hakige Beschaffenheit. Beim abermaligen Erhitzen bis zur erwähnten Temperatur und nachherigem Ausrecken, erlangt es jedoch seine sehnige Textur vollkommen wieder. — Auch ein gewisser, lange und in Absätzen wirkender starker Druck scheint dem sehnigen Eisen mit der Zeit eine körnige Textur zu geben. Auf dem Harze hat man nämlich die interessante Erfahrung gemacht, dass die Glieder aller Kettenseile (Ketten, welche in Schachten besonders zum Fördern, d. h. zum Heraufziehen des gewonnenen Erzes u. s. w. gebraucht werden) an den Stellen, wo zwei Kettenglieder einander berühren, nach längerem Gebrauche eine vollkommen feinkörnige, stahlartige Textur erhalten. Zerreifst eine solche Kette, so ist es stets an diesen Stellen, welche, durch Einbüfsung ihrer sehnigen Textur, an Festigkeit verloren haben. —

Die Härte der verschiedenen Stabeisensorten lässt sehr bedeutende Unterschiede zu, indem sowohl ein gröfserer Kohlenstoffgehalt, als das Vorhandenseyn gewisser Verunreinigungen, gröfsere Härte zur Folge haben. Man kann wohl annehmen, dass es kein Stabeisen giebt, dessen polirte Oberfläche (diese allerdings schwieriger als die gefeilte) nicht durch Feldspath geritzt würde, aber es kommt auch vieles Stabeisen vor, welches durch Apatit geritzt wird, ja zuweilen solches, dessen Härte die des Flussspathes kaum übertrifft. Licht bläuliches und stark glänzendes (verbranntes oder sehr kohlenstoffarmes) Stabeisen ist am weichsten. Lichtes und zugleich wenig glänzendes Stabeisen pflegt ebenfalls sehr weich, dunkles und glänzendes weniger weich, dunkles und mattes dagegen, so wie licht weifses und zugleich stark glänzendes härter zu seyn. Den Grund hiervon wird man leicht finden, wenn man die Ursachen berücksichtigt, welche beim Stabeisen die genannten Zustände der Farbe und des Glanzes hervorbringen. — Wird glühendes Stabeisen in kaltem Wasser abgelöscht, so erlangt es hierdurch eine nur sehr wenig gröfsere Härte als zuvor, und zwar ist diese Zunahme um so geringer, je ärmer an Kohlenstoff und fremden Bestandtheilen dasselbe war. —

Festigkeit. Von grofser Wichtigkeit für praktische Zwecke ist es, die Festigkeit des Stabeisens zu kennen, und es fehlt daher auch nicht an Versuchen über diesen Gegenstand. Dass diese Versuche keine sehr übereinstimmenden Resultate gegeben haben und geben konnten, ist eine unmittelbare Folge aus der schon mehrfach erwähnten, verschiedenartigen chemischen Beschaffenheit der Stabeisensorten. Was zuerst die absolute Festigkeit des Stabeisens betrifft, so stellt Karsten, hauptsächlich auf die Versuche von Musschenbrock, Soufflot, Rennie, Telford, Brown, Seguin und Brunel gestützt, die Regel auf, dass ein quadratischer Stab aus gutem Eisen, und von 1 Quadratzoll rheinl. Querschnittsfläche, erst bei einem angehängten Gewichte von 58,000 Berliner Pfunden zerreifsen muss. Werden Stäbe von gröfserem Querschnitte angewendet, so zerreifsen dieselben bei einer verhältnissmäfsig viel geringeren Belastung, während Stäbe von kleinerem Querschnitte eine verhältnissmäfsig viel gröfsere Belastung aushalten. Das Stabeisen folgt also nicht dem sonst allgemein gültigen Gesetze, dass die absolute Festigkeit von Stäben aus gleicher Masse im gleichen Verhältnisse mit den Querschnit-

ten derselben steht. So trägt z. B. ein Eisenstab von ¼ Quadratzoll rheinl. Querschnittsfläche nicht etwa ¼ × 58,000 = 14,500 Pfunde, sondern 17,500 Pfd. vor dem Zerreifsen. Ebenso zerreifst ein Eisenstab von ⅛ Quadratzoll Querschnitt nicht bei ⅛ × 58,000 = 7,250, sondern erst bei 9,375 bis 10,000 Pfd. Während also ein quadratischer Stab guten Eisens von 1 Zoll Seite bei 58,000 Berl. Pfd. Belastung zerreifst, tritt die gemeinschaftliche Zerreifsung von vier neben einander aufgehängten Eisenstäben, jeder von ¼ Zoll Durchschnittsfläche (zusammen also ebenfalls 1 Quadratzoll Querschnitt) erst bei 70,000 Pfd., und von acht neben einander aufgehängten Stäben, jeder von ⅛ Quadratzoll Querschnitt, erst bei 75—80,000 Pfd. ein. Dies anscheinend sehr paradoxe Phänomen findet seine Erklärung leicht in dem, was über die Textur des Stabeisens angeführt wurde, dass nämlich gutes Stabeisen sein ursprüngliches, körniges Gefüge desto mehr in ein sehniges umändert, je dünner die Stangen sind, in welche man es ausreckt, je öfter es also die Walzen oder den Hammer hat passiren müssen. Guter Eisendraht hat daher die gröfste absolute Festigkeit. Drähte von der Dicke des gewöhnlichen Klavierdrahtes in solcher Anzahl neben einander aufgehängt, dass ihre sämmtlichen Querschnitte zusammengenommen 1 Quadratzoll ausmachen, vermögen eine Belastung von etwa 130,000 Berl. Pfd. zu tragen. — Von jeder der eben angegeben Maximum-Belastungen, darf in der Praxis, wenn man Eisenstangen und Drähte zum Tragen von Lasten benutzen will, nur etwa die Hälfte angewendet werden, indem hierdurch die Elasticitätsgrenze des Stabeisens noch nicht merklich überschritten wird. Wenn man z. B. einen Eisenstab von 1 Quadratzoll Querschnitt, welcher bei 58,000 Berl. Pfd. zerreifsen würde, mit 29,000 Pfd. belastet, so erleidet derselbe, vermittelst seiner Elasticität, eine geringe Ausdehnung, welche aber fast ganz wieder verschwindet, sobald die Belastung entfernt wird. Nach Tredgold's und Duleau's Versuchen ist diese Elasticitätsgrenze geringer. Ersterer fand nämlich, dass ein Eisenstab von 1 Quadratzoll Querschnitt nicht viel über 18,233 Pfd. tragen könne, ohne eine, auch nach der Fortschaffung der Belastung, bleibende Dehnung zu erhalten. Die wieder verschwindende Dehnung beträgt nach Tredgold $\frac{1}{1400} = 1{,}000714$, nach Duleau 1,000620 von der Länge des Stabes. Bei geglühtem (aber nicht hierbei ausgerecktem) und darauf langsam erkaltetem Stabeisen ist die absolute Festigkeist, so wie auch die Elasticitätsgrenze geringer als bei anderem. Beide sind auch weniger grofs in einem über den Kochpunkt des Wassers erwärmten, als in einem kalten Eisenstabe. Zwischen 0° und 100° C. scheinen sie keinen bedeutenden Veränderungen unterworfen zu seyn. — Ueber die relative Festigkeit des Stabeisens mangeln bis jetzt noch hinreichende Versuche. Das Wenige, welches darüber bekannt ist, bezieht sich hauptsächlich auf die Kraft, die erfordert wird, um einen Eisenstab von gegebener Dicke zu zerbrechen, aber nicht auf das Belastungs-Maximum, welches ein mit einem Ende befestigter, horizontaler, oder auch ein mit beiden Enden aufliegender Eisenstab zu tragen vermag, ohne dass die Ueberschreitung seiner Elasticitätsgrenze zu befürchten steht. — Die rückwirkende Festigkeit des Stabeisens ist von Rondelet untersucht worden. Derselbe fand, dass ein Gewicht von etwa 72,000 preufsischen Pfunden dazu gehört, um einen Stabeisenwürfel von 1 Zoll Seite zu zerdrücken.

Digitized by Google

Würfel von kleineren Dimensionen, z. B. von ½ Zoll Seite, erfordern etwa denselben Druck[1]).

Die Geschmeidigkeit des Stabeisens ist nicht ganz so grofs wie die des chemisch reinen Eisens, aber bedeutend genug, um dem Stabeisen eine der ersten Stellen unter den geschmeidigen Metallen einzuräumen. Der Grad der Geschmeidigkeit eines Metalls ist der Complex seiner Härte und Festigkeit. Es gehört eine gewisse Weichheit dazu, dass ein Metall einem nicht starken mechanischen Druck oder Stofs nachgebe, indem es an den Angriffspunkten der Kraft ausweicht; aber es wird zur Geschmeidigkeit zugleich ein Grad der Festigkeit erfordert, welcher verhindert, dass das Metall bei diesem Ausweichen nicht seinen Zusammenhang verliere.

Ein hartes Metall ohne grofse Festigkeit wird nicht geschmeidig seyn können, weil die Kraft, welche dazu gehört, seine Form zu ändern, auch schon hinreichend seyn kann, den Zusammenhang seiner Theile aufzuheben. Dies ist der Fall bei vielen der härteren Metalle, die sich leicht pulvern lassen. Ein hartes Metall mit bedeutender Festigkeit kann aber geschmeidig seyn, sobald nur Härte und Festigkeit in dem richtigen Verhältnisse stehen. Hierzu liefern die härteren Sorten des Stabeisens und der ungehärtete Stahl Belege. Ist ein Metall weich, und besitzt doch zugleich eine verhältnissmäfsig grofse Festigkeit, so werden offenbar die höchsten Grade der Geschmeidigkeit, wie sie sich z. B. beim Golde und Silber, und zum Theil auch bei den weichsten Stabeisensorten finden, erreicht werden müssen. Ist endlich ein Metall weich und nicht verhältnissmäfsig fest, so kann hierdurch wohl eine Art von Knetbarkeit, eine leichte Verschiebbarkeit der Theile bewirkt werden, aber es sind nicht die günstigsten Bedingungen vorhanden, demselben eine ausgezeichnete Geschmeidigkeit zu ertheilen, von der man besonders verlangt, dass sich das Metall zu den dünnsten Platten aushämmern oder auswalzen, und zu den feinsten Drähten ausziehen lassen muss. Hiervon giebt das Blei ein instructives Beispiel. — Es sind besonders drei Umstände, welche einen grofsen Einfluss auf die Geschmeidigkeit des Stabeisens, so wie überhaupt auf die eines jeden anderen Metalls ausüben, nämlich 1) die Temperatur, 2) die chemische Beschaffenheit und 3) die mechanische Anordnung. Was zuerst die Temperatur betrifft, so ist es eine bekannte Thatsache, dass alle Metalle mit zunehmender Kälte spröder, mit zunehmender Wärme aber meist geschmeidiger werden. Stabeisen kann jedoch nicht leicht so stark abgekühlt werden, dass es, ähnlich dem Stahle, bei den ersten Hammerschlägen zerspringt. Durch Erhitzen bis zum Glühen wächst seine Geschmeidigkeit bedeutend, indem es an Weichheit zunimmt und seine Festigkeit nicht unverhältnissmäfsig vermindert wird. Die chemische Beschaffenheit des Stabeisens ist unleugbar vom gröfsten Einflusse auf dessen Geschmeidigkeit. Diejenigen zufälligen Bestandtheile, deren Beimischung das Stabeisen am häufigsten ausgesetzt ist, und die seine Geschmeidigkeit am meisten beeinträchtigen, sind: Schwefel, Phosphor und Silicium. Ein kleiner Gehalt an Schwefel wirkt, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht merklich nachtheilig auf die Geschmei-

---

[1]) Die Beschreibung der neuesten, sehr wichtigen Versuche und Resultate über die Elasticität und Festigkeit des Stabeisens siehe in Hausmann's Studien des Göttingeschen Vereins bergmännischer Freunde. Bd. IV. 287.

Digitized by Google

digkeit des Stabeisens, aber, nach Karsten sind schon 0,03 Procent Schwefel hinreichend, um das Eisen, wie der praktische Ausdruck dafür lautet, rothbrüchig zu machen, d. h. leicht brechend, brüchig in der Rothglühhitze. Phosphor ruft den entgegengesetzten Nachtheil hervor; etwa 1 Procent desselben macht das Eisen schon kaltbrüchig, brüchig bei gewöhnlicher Temperatur. Silicium hat eine ähnliche Wirkung wie Phosphor, aber noch in einem höheren Grade, denn schon etwa 0,3 Procent desselben verursachen Kaltbruch des Eisens. Ein bedeutender Siliciumgehalt pflegt jedoch selten im Stabeisen vorhanden zu seyn, da es leicht ist, denselben beim Frischprocesse fortzuschaffen. Ein Gehalt an Mangan scheint für die Geschmeidigkeit des Stabeisens nichts weniger als nachtheilig. Was endlich den dritten wichtigen Umstand bei der Geschmeidigkeit des Stabeisens, die mechanische Anordnung, anbelangt, so ist hiermit gemeint, dass die Molecule des Eisens eine Anordnung haben können, welche der Geschmeidigkeit entgegenwirkt. Eine solche innere Theil-Anordnung wird in einem Eisenstabe, z. B. durch lange fortgesetztes Hämmern hervorgebracht. Er gewinnt hierdurch sehr an Elasticität, verliert aber an Weichheit und besonders Geschmeidigkeit. Nur durch Ausglühen kann ihm seine vorige Geschmeidigkeit wiedergegeben werden. Auch Stabeisen, jedoch vorzüglich nur das kohlenstoffreichere, welches glühend im Wasser abgelöscht wird, büfst einen geringen Theil seiner Ductilität ein.

Das specifische Gewicht des Stabeisens variirt etwa zwischen den Grenzen 7,3 und 7,9, lässt sich also durchschnittlich zu 7,6 annehmen. Im Allgemeinen hat gutes Stabeisen ein specifisches Gewicht, welches diesem mittleren nahe kommt; jedoch fehlt es auch nicht an Beispielen, die beweisen, dass gute Stabeisensorten sowohl eine gröfsere als geringere specifische Schwere haben können. Umstände mechanischer Art sind hierbei zuweilen mitwirkend. Karsten ermittelte, dass Eisen, welches in Stäben von 4 Zoll Breite und 1 Zoll Dicke ein specifisches Gewicht von 7,8010 besafs, dasselbe bis zu 7,8621 vergröfserte, als es zu einem sehr dünnen Bleche ausgewalzt wurde. Ebenso fand er, dass Eisen von 7,7938 spec. Gew. bis zum schwächsten Draht ausgezogen, ein spec. Gewicht von 7,8425 erhielt. — Für praktische Zwecke kann man das absolute Gewicht eines preufsischen Cubikfufses Stabeisen zu 514 preufs. Pfunden, das eines Cubikzolles also zu 9,52 Loth annehmen.

Verhalten des Stabeisens zur Wärme. — Das Wärmestrahlungs-Vermögen des Eisens ist gröfser, als das des Goldes, Silbers, Kupfers und Zinnes, aber kleiner, als das des Quecksilbers und Bleies. Hat man also gleichgrofse und gleichwarme polirte Oberflächen dieser Metalle, so wird Eisen, in einem gegebenen Zeitraume, mehr Wärme, als die erstgenannten, und weniger, als die letztgenannten Metalle ausstrahlen. Rufs und Wasser besitzen fast ganz gleiches, und zwar das gröfste Wärmestrahlungsvermögen. Setzt man dies = 100, so ist das des Eisens = 15, während das der erstgenannten Metalle etwa = 20 und das des letztgenannten = 12 ist. — Die specifische Wärme sehr reinen Stabeisens ist nach Dulong und Petit = 0,1100, nach Regnault = 0,11379. Kohlenstoffreiches Stabeisen hat eine etwas gröfsere specifische Wärme; ein Gleiches ist auch meist mit unreinem Stabeisen der Fall. — Weber hat gezeigt, dass die Temperatur des Eisens um 100° C. erhöht oder erniedrigt wird, nachdem man

dessen Volumen entweder durch Druck um $^1/_{18}$ vermindert, oder durch Ausdehnung um ein Gleiches vermehrt. — Nach Despretz's Versuchen verhält sich das Wärmeleitungs-Vermögen des Eisens zu dem des Goldes wie 374,3 zu 1000. — Ueber die Ausdehnung des Stabeisens durch die Wärme sind eine nicht unbedeutende Anzahl von Versuchen angestellt worden. Die ausführlichsten und genauesten derselben dürften die von Hällström und von Dulong und Petit seyn. Hällström untersuchte diese Ausdehnung zwischen den Temperaturen — 40° C. und + 100° C., und erhielt dabei folgende Resultate:

Temperatur:	Länge des Eisens:
— 40° C.	0,999682
— 30°	0,999721
— 20°	0,999811
— 10°	0,999904
0°	1,000000
+ 10°	1,000102
+ 20°	1,000211
+ 30°	1,000328
+ 40°	1,000453
+ 50°	1,000588
+ 60°	1,000734
+ 70°	1,000892
+ 80°	1,001063
+ 90°	1,001247
+ 100°	1,001446

Das zu diesen Versuchen angewendete Stabeisen hatte bei 19° C. ein specif. Gew. von 7,737. Davy fand, dass Stabeisen sich zwischen dem Gefrier- und Siedepunkte um 0,00126 ausdehnt. Dulong's und Petit's Untersuchungen gaben Resultate, welche mit denen von Hällström nicht gut übereinstimmen. Sie fanden nämlich den Coëfficienten für die Längenausdehnung, für jeden Grad zwischen 0° und 100° C. $= ^1/_{84600}$, die ganze Längenausdehnung zwischen Gefrier- und Siedepunkt also $= ^1/_{846}$, während dieselbe nach Hällström $= 1{,}001446$ oder $^1/_{694}$ ist. Möglicher Weise hat die Beschaffenheit des Stabeisens zu dieser Abweichung Veranlassung gegeben. Für jeden Grad zwischen 100° C. und 300° C. (etwa der Schmelzpunkt des Bleies) bestimmten Dulong und Petit den Längenausdehnungs-Coëfficienten zu $^1/_{68100}$. Rinman ermittelte die Längenzunahme eines rothglühenden Eisenstabes, der bis zur Weifsgluth erhitzt wurde, zu $^3/_{560}$. Derselbe giebt die ganze Längenausdehnung, welche Stabeisen zwischen einer Temperatur von etwa 20° C. bis zur Weifsglühhitze erleidet, zu $^7/_{560}$ an. —

Der Schmelzpunkt des Stabeisens ist noch nicht mit Genauigkeit ermittelt; man weifs nur so viel, dass derselbe zwischen den Schmelzpunkten des Roheisens und Platins liegt. Die Temperatur, bei welcher Roheisen und die, bei welcher Platin schmilzt, sind aber nur annäherungsweise bekannt, erstere mag etwa 1550° — 1650° C., und letztere 2500° — 2650° C. seyn, so dass sich der Schmelzpunkt des Stabeisens, in runder Zahl, allenfalls auf 2000° C. schätzen lässt. — Wird Stabeisen bis zum Weifsglühen erhitzt, so erweicht dasselbe in einem solchen Grade, dass es

Digitized by Google

leicht mechanische Eindrücke annimmt, sich biegen, walzen und durch den Hammer bearbeiten lässt. Das Eintreten dieses Zustandes grofser Ductilität geschieht nicht plötzlich; schon bei der Rothglühhitze wird das Stabeisen merklich weicher, und fährt nun fort, bei steigender Temperatur, an Weichheit zuzunehmen, bis es beim Weifsglühen endlich eine gewisse, wachsartige Knetbarkeit erlangt, welche, bei noch mehr erhöhter Temperatur, zuletzt in wirkliche Flüssigkeit übergeht. Werden zwei weifsglühende Stücke Stabeisen an einander gelegt, so können dieselben durch Hammerschläge, Pressen u. dgl. zu einem einzigen Stücke vereinigt, gewissermafsen verknetet werden. Die Vereinigung zweier Stabeisenstücke auf diese Weise ist so innig, dass beide nun durchaus als Eins zu betrachten sind, indem keine mechanische Gewalt im Stande ist, dieselben genau an der Stelle wieder zu trennen, wo die Zusammenfügung geschah. Diese Eigenschaft des Stabeisens, sich in der Weifsglühhitze durch mechanischen Druck bleibend aneinanderfügen zu lassen, bezeichnet man mit dem Namen der Schweifsbarkeit. Diese Benennung ist offenbar eine etwas unlogische Ableitung aus dem Worte »Schweifshitze«, womit man die Weifsglühhitze, wenn von ihr mit Beziehung auf das Stabeisen die Rede ist, zu bezeichnen pflegt. Stabeisen, welches zwischen Kohlen bis zur Weifsgluth erhitzt wird, bedeckt sich nämlich mit einer leichtflüssigen Schlacke (von deren Entstehungsart weiter unten die Rede seyn wird), welche, beim Herausziehen des weifsglühenden Eisens aus den Kohlen, theils abtropft, theils durch die Hammerschläge umhergeschleudert wird. Das Eisen scheint alsdann gewissermafsen zu schwitzen; und daher mag wohl obige Benennung kommen. Die Schweifsbarkeit kommt, aufser dem Eisen, nur noch dem Platin zu. Warum nicht andere Metalle schweifsbar sind, findet seine Erklärung in Folgendem. Das erste Erforderniss zur Schweifsbarkeit eines Metalls ist eine schon weit vor seinem Schmelzpunkte eintretende allmälige Erweichung, welche bei keinem andern Metalle in vollkommnerer Art, als bei Platin und Eisen stattfindet. Zwar alle Metalle erweichen in der Glühhitze mehr oder weniger, aber entweder nicht hinreichend, oder ihr Schmelzpunkt liegt dieser Erweichung so nahe, dass es sehr schwierig wird, den rechten Hitzpunkt zu treffen. Gold und Silber schmelzen fast plötzlich, ohne vorher merklich erweicht gewesen zu seyn; einige der unedlen Metalle zeigen aber ein in dieser Hinsicht günstigeres Verhalten, und sie würden sich vielleicht schweifsen lassen, wenn sie eine zweite, ebenso wichtige Bedingung erfüllten. Diese besteht darin, dass der mechanischen Vereinigung zweier glühend erweichten Metallstücke keine, durch das Glühen gebildete, Oxydschicht hindernd im Wege ist. Beim Platin ist dies natürlicher Weise durchaus nicht der Fall, weil sich dasselbe bei keiner Temperatur durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, also auch in der Weifsglühhitze eine vollkommen reine, metallische Oberfläche besitzt, die dem Zusammenschweifsen zweier Platinstücke kein Hinderniss in den Weg legt. Man sollte also meinen, dass sich das Eisen, wegen seiner leichten Oxydirbarkeit, nicht schweifsen lassen könnte, indem es sich bekanntlich in höheren Temperaturen sehr schnell mit einer Oxyd-Oxydulschicht bedeckt. Nur zum Theil kann dies dadurch verhindert werden, dass man die Eisenstäbe zwischen Kohlen erhitzt; mehr aber als dieser Umstand trägt, zur Fortschaffung dieser Schicht oxydirten Eisens, die Anwesenheit von Kieselerde bei, welche in jedem Schmiede-

Digitized by Google

feuer stattfindet. Nicht nur dass, durch Verbrennung der Kohlen, viel kieselerdehaltige Asche auf dem Heerde zurückbleibt, sondern man bestreut auch oft die zu schweifsenden Eisenstangen mit reinem Quarzsande. Dies hat seinen guten Grund. Eisenoxyduloxyd, noch mehr aber reines Eisenoxydul, giebt mit Kieselerde eine leicht- und dünnflüssige Schlacke. Diese ist es, welche vom schweifswarmen Eisen abtropft und durch Hammerschläge umhergeschleudert wird. Ueberzieht sich also weifsglühendes Stabeisen mit einer dünnen Schicht dieser Schlacke, so kann diese dem Schweifsen kein Hinderniss seyn, weil sie, durch starken mechanischen Druck, zwischen den auf einander gelegten Eisenstücken leicht ausgepresst wird, und die reine metallische Oberfläche des Eisens zurücklässt. Wäre aber auch wirklich stellenweise eine mit einer dünnen Oxyd-Oxydul-Haut überzogene Oberfläche vorhanden (die dickeren Häute springen leicht bei den ersten Hammerschlägen ab, welche der Schmied auf die Eisenstäbe thut, ehe er sie auf einander legt), so würde dies das feste Zusammenhalten der an einander geschweifsten und darauf erkalteten Eisenstücke durchaus nicht beeinträchtigen. Man kann nämlich annehmen, dass, wenn eine dünne Oxyd-Oxydul-Schicht zwischen zwei weifsglühenden Eisenstücken liegt, dieselbe leicht und schnell reducirt wird, weil der Kohlenstoffgehalt des Stabeisens bei dieser Temperatur augenblicklich reducirend auf die oxydirte Haut einwirkt. Aus diesem Grunde erhält man eben, wie früher angeführt, reines Eisen, wenn Eisenoxyd oder Eisenoxydul und Stabeisen zusammengeschmolzen werden. An solchen Stellen, wo die Schweifsstücke mit einer dünnen oxydischen Haut bedeckt waren, wird also gewissermafsen Stabeisen an Stabeisen durch kohlenstofffreies Eisen festgelöthet. Dass diese Art der Befestigung übrigens nicht ganz unwesentlich ist, ersieht man daraus, dass verbranntes Eisen (Stabeisen, welches durch zu lange Schweifshitze seinen Kohlenstoffgehalt fast gänzlich verloren hat) sich fast gar nicht, oder doch nur äufserst schwierig und unvollkommen schweifsen lässt. —

Verhalten des Stabeisens zum Magnetismus. — Stabeisen äufsert eine noch lebhaftere Wirkung auf die Magnetnadel als Stahl, und wird durch Bestreichen mittelst eines Magnetes noch schneller magnetisch als dieser, vermag aber den Magnetismus nicht so dauernd zu fesseln. Eine Magnetnadel, aus Stabeisen angefertigt, würde nach sehr kurzer Zeit ihren Magnetismus fast gänzlich wieder einbüfsen, wie stark derselbe auch anfangs gewesen seyn mag. Je weniger Kohlenstoff das Stabeisen enthält, desto schneller schwindet die ihm beigebrachte magnetische Polarität. Es scheint also hiernach, dass ein gewisser Kohlenstoffgehalt durchaus nothwendig ist, um die magnetische Kraft dauernd an das Eisen zu binden. Ob hierbei der Kohlenstoff als solcher wirkt, oder ob derselbe nur eine gewisse, für die Zurückhaltung der magnetischen Kraft günstige Anordnung der Eisenmolecule hervorruft (eine Anordnung, welche also vielleicht auch durch andere Stoffe als Kohle bewirkt werden könnte), ist bisher noch keineswegs ausgemacht. — Stellt oder hängt man einen Eisenstab in annähernd senkrechte Richtung, so wird derselbe mit der Zeit magnetisch. Nach Torelli de Narci ist dies schon der Fall, wenn der Eisenstab mit dem Horizont einen Winkel von mehr als 20^0 macht. — Durch Rothglühen wird der Magnetismus des Eisens fast ganz, durch Weifsglühhitze gänzlich zerstört.

Verhalten des Stabeisens zur Elektricität. — Das Stabeisen gehört zu den schlechteren elektrischen Leitern unter den Metallen. Wird das elektrische Leitungsvermögen des Kupfers = 100 gesetzt, so ist das des Eisens nach Harris = 20, nach Becquerel = 15,8 und nach Lenz = 17,74. Lenz ermittelte, dass die Temperatur grofsen Einfluss auf die Leitungsfähigkeit eines Metalls ausübt. Bei 0° C. war das Verhältniss zwischen dem Leitungsvermögen des Kupfers und dem des Eisens, wie oben angegeben; bei 100° C. war ersteres 73,00 und letzteres 10,87, bei 200° C. ersteres 54,82, letzteres 7,00.

Oxydirbarkeit des Stabeisens. — Ein Stück blankes Stabeisen kann lange Zeit in völlig trockner Luft, oder unter luftfreiem (ausgekochtem) Wasser aufbewahrt werden, ohne dass es, durch beginnende Oxydation, seinen Glanz im mindesten einbüfst. Sobald aber Feuchtigkeit und Luft zusammen auf das Eisen wirken, tritt eine allmälige Oxydation ein, die um so schneller überhand nimmt, je mehr sie durch die Gegenwart von Kohlensäure unterstützt wird. Diese letztere giebt ohne Zweifel, sobald nicht stärkere Säuren vorhanden sind, den hauptsächlichsten Stimulus beim Rosten des Eisens ab. Nichts destoweniger kann aber Eisen in trocknem Kohlensäuregas aufbewahrt werden, ohne zu rosten. Nach Marshal Hall soll Eisen in stark mit Kohlensäure geschwängertem Wasser sehr schnell, und sogar unter sichtbarer Wasserstoffgas-Entwickelung oxydirt werden. Wenn Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure gemeinschaftlich auf Eisen wirken, so wird wahrscheinlich zuerst nur kohlensaures Eisenoxydul gebildet, welches sich dann zu Eisenoxyd-Hydrat, oder, wie Karsten angiebt, zu einer Verbindung von diesem mit basisch-kohlensaurem Eisenoxyd umändert. Das Eisenoxydul erhielt hierbei seinen Sauerstoff wahrscheinlich aus der Luft, und nicht aus dem Wasser, wobei Wasserstoff frei werden müsste, von dem man hierbei irrigerweise annahm, daas er mit Stickstoff aus der Luft Ammoniak bilde, da in der That aller Eisenrost, ja sogar manches natürlich vorkommende Eisenoxyd beim Erhitzen Spuren von Ammoniak entwickelt. Allein dies ist wahrscheinlich nur aus der Luft absorbirtes, darin vorhanden gewesenes Ammoniak. Aber nicht blofs entschieden elektronegative und sauer reagirende Stoffe, wie Kohlensäure, bewirken das Rosten des Eisens, sondern auch völlig neutrale Salze befördern dasselbe, wenn sie entweder in Wasser aufgelöst werden, unter welchem Eisen aufbewahrt wird, oder wenn man sie in Pulvergestalt auf das sich an einem feuchten Orte befindende Eisen streut. In diesem Falle scheint aber der Eisenrost stets aus einem sehr basischen Salze (vielleicht einer ähnlichen Verbindung, wie sie Karsten bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Eisen fand) zu bestehen, welches einen kleinen Theil der Säure des im Wasser aufgelösten Salzes enthält. Löst man, anstatt eines neutral reagirenden Salzes, einen alkalisch reagirenden Stoff, wie Aetzkali, kaustischen Kalk u. s. w. in Wasser auf, und legt darauf blankes Eisen in dasselbe, so wird das Rosten gänzlich verhindert. Allerdings ist hierbei das Vorhandenseyn einer gewissen Menge dieser alkalischen Stoffe im Wasser erforderlich. Payen fand, dass eine gesättigte (?) Kalilauge, welche mit 1000 bis 2000 Thln. Wasser verdünnt wird, das Rosten des Eisens noch gänzlich verhindert, während eine solche, mit 3000 bis 4000 Thln. Wasser verdünnte Lauge dies nicht mehr ver-

Digitized by Google

mag. Gesättigtes Kalkwasser (etwa $^1/_{1000}$ Kalk enthaltend) mit dreimal so viel Wasser verdünnt, schützt eine blanke Eisenoberfläche gegen Rost, mit viermal so viel Wasser verdünnt dagegen nicht mehr. Von neutralen kohlensauren Alkalien werden hierzu verhältnissmäfsig weit concentrirtere Auflösungen erfordert, als von kaustischen. Eine gesättigte Solution von neutralem kohlensauren Natron darf mit nicht mehr als etwa 50 und einigen Theilen Wasser verdünnt werden; bei einer etwa 60fachen Verdünnung, hört ihre schützende Wirkung auf. Die wahrscheinlichste und einfachste Erklärung dieser Thatsachen beruht sicherlich in der Absorption der Kohlensäure durch die angeführten Substanzen. Die neutralen kohlensauren Alkalien sind zwar schon mit dieser Säure verbunden, allein sie vermögen noch eine gröfsere Quantität derselben aufzunehmen. Dass übrigens hierbei auch eine Wirkung durch galvanischen Contact stattfindet, welche das Eisen, in Berührung mit jenen elektro-positiven Körpern, elektro-negativ und also unempfänglich gegen die Verbindung mit Sauerstoff macht, lässt sich nicht leugnen. Es giebt sogar ein Mittel, das Eisen vor dem Rosten zu bewahren, welches allein auf dieser Wirkung beruht. Auf das blank polirte Eisen werden nämlich an einigen Stellen Zinkplatten festgenietet, wodurch, da das Zink ein mehr elektro-positives Metall als Eisen ist, das letztere also ebenfalls elektro-negativ wird. Die hierdurch hervorgebrachte schützende Wirkung ist aber nicht grofs, und scheint namentlich nur bis zu einem gewissen Abstande von der Zinkplatte thätig zu seyn; sollen grofse Oberflächen durch Zink geschützt werden, so werden hierzu mehrere, an verschiedenen Stellen angebrachte Zinkplatten erfordert. Ferner ist erforderlich, dass die Oberfläche des Eisens nicht schon zuvor etwas gerostet war, namentlich aber nicht an den Stellen, wo die Zinkplatten festgenietet wurden. Eins der einfachsten Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens, welches sich aber allerdings nicht in allen Fällen gebrauchen lässt, besteht darin, einen dünnen Ueberzug von einem trocknenden Oele, wie Leinöl oder Hanföl, anzuwenden. — Bei einer Temperatur von etwa 230° C. erlangt das Eisen die Eigenschaft, sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu oxydiren. Seine polirte Oberfläche überzieht sich alsdann, in Folge der eintretenden Oxydation, mit einer äufserst dünnen Haut, welche bei steigender Temperatur an Dicke zunimmt. Hierdurch entstehen die sogenannten Anlauffarben, von denen ausführlicher beim Stahle die Rede seyn soll. Durch anhaltendes starkes Glühen beim Zutritt der Luft kann Stabeisen mit einer dicken oxydischen Schicht umgeben werden, welche, dem Eisen zunächst, vorherrschend aus Eisenoxydul (nach Mosander $6\,FeO + Fe_2O_3$), der Oberfläche zunächst dagegen, annähernd aus dem gewöhnlichen Oxyd-Oxydul ($FeO + Fe_2O_3$) besteht. Bei sehr anhaltendem Glühen und gutem Luftzutritte verwandeln sich die äufsersten Lagen dieser Schicht nach und nach in reines Eisenoxyd. In starker Weifsglühhitze verbrennt das Stabeisen unter heftigem Funkensprühen, und man kann, wenn die Hitze stark genug war, dieses Verbrennen durch Anblasen, mittelst eines Blasebalgs, befördern. — Wird Stabeisen, z. B. Eisendraht, bei einer Temperatur von etwa 360° C. (dem Kochpunkte des Quecksilbers), der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, so wird das Wasser zerlegt, Wasserstoff wird frei und das Eisen bedeckt sich mit einer Schicht von Oxyd-Oxydul. Sehr paradox erscheint es auf den ersten Blick, dass, wenn dieses

Digitized by Google

Oxyd fein gepulvert und nun, bei derselben Temperatur (360° C.), Wasserstoff darüber geleitet wird, man wieder metallisches Eisen erhält. Um diese Thatsache erklären zu können, muss man, wie Berzelius erinnert, an das von Berthollet entdeckte Gesetz denken, nämlich: »dass die Wirkung einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt.«

Auflösbarkeit des Stabeisens. — Eisen wird, selbst durch die schwächsten Säuren, oxydirt, und in diesem Zustande von der überschüssigen Säure aufgelöst, vorausgesetzt, dass diese mit dem gebildeten Oxyde des Eisens ein in Wasser oder jener Säure auflösliches Salz giebt. In den meisten Fällen geht das Eisen als Oxydul in eine solche Auflösung ein. Selbst Kohlensäure, wie schon angeführt wurde, vermag das Eisen aufzulösen, wenn dieselbe in beträchtlicher Menge im Wasser vorhanden ist. Kohlensaures Eisenoxydul ist zwar ein in Wasser unlösliches Pulver; in Wasser, welches mit freier Kohlensäure geschwängert ist, löst sich dasselbe aber auf. — Die verdünnten stärkeren Säuren bewirken mit Leichtigkeit die Auflösung des Eisens, die concentrirten dagegen zeigen zum Theil eine weit schwächere Wirkung. Völlig concentrirte Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht auf das Eisen, und bei Siedhitze nur wenig. Je verdünnter dagegen die Schwefelsäure ist (bis zu einer gewissen Grenze natürlich), desto heftiger geschieht der Angriff, und zwar beim Erhitzen noch mehr, als in der Kälte. Das Wasser wird hierbei zerlegt; es entsteht schwefelsaures Eisenoxydul, und Wasserstoff entwickelt sich. Salzsäure von jedem Concentrationsgrade löst das Eisen bei allen Temperaturen, die zwischen der gewöhnlichen und der Siedhitze liegen, mit Leichtigkeit und unter Wasserstoffentwickelung auf. Concentrirte Salpetersäure von 1,521 specif. Gew. wirkt nicht auf ein blankes Stück Stabeisen, wohl aber die verdünnte, welche das Eisen heftig angreift und dasselbe, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und salpetriger Säure, als Oxydsalz auflöst. Salpetersäure von einem mittleren Grade der Verdünnung, etwa von einem specif. Gew. zwischen 1,30 und 1,35, zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten zum Eisen, welches Schönbein die Passivität des Eisens genannt hat. Obgleich nämlich die erwähnte Säure das Stabeisen unter gewöhnlichen Umständen leicht und mit Gasentwickelung auflöst, so kann das Eisen doch durch verschiedene Ursachen, die aber wahrscheinlich alle einen und denselben tiefer liegenden Grund haben, in einen gewissen passiven Zustand gebracht werden, bei welchem alle Einwirkung der Säure auf das Eisen aufhört. Wird ein blankes Stück Eisendraht oder eine Stricknadel (denn Stahl verhält sich hierin ganz ähnlich wie Stabeisen) in Salpetersäure von 1,30 — 1,35 spec. Gew. gestellt, so geschieht sogleich eine Decomposition der Säure und eine Auflösung des Eisens; beides wird aber verhindert: 1) durch oberflächliche Oxydation des einen Drahtendes, indem man dasselbe einige Sekunden lang in eine Flamme hält, und dann den Draht, das oxydirte Ende voran, in die Salpetersäure taucht; 2) durch ein- oder zweimaliges Eintauchen des einen Drahtendes in concentrirte Salpetersäure, Abwaschen mit Wasser und fernere Behandlung, wie vorhin; 3) durch Einstellen eines Platindrahtes in die Säure und Hineinbringen des Platindrahtes auf die Weise, dass sich derselbe in Berührung mit jenem

Digitized by Google

befindet, welcher alsdann herausgenommen werden kann; 4) dadurch, dass man einen neuen Eisendraht auf gleiche Weise in Berührung mit dem schon passiven Draht in die Säure bringt; 5) dadurch, dass man den Draht zum positiven Pole oder Zincoide einer Volta'schen Säule macht, und ihn in die Säure bringt, nachdem der negative Pol oder das Chloroid in dieselbe gebracht worden ist. Es entweicht dann Sauerstoffgas von der Oberfläche des Eisendrahtes, ohne dass sich dasselbe mit dem Eisen verbindet, gerade so, als wenn der Draht aus Platin bestände. Wie das Eisen in den passiven Zustand durch Berührung mit passivem Eisen versetzt werden kann, so kann der passive Zustand desselben, durch die Berührung mit activem Eisen oder Zink, sogleich aufgehoben werden. Wenn passives Eisen zum negativen Pole in der Salpetersäure gemacht wird, so hört es ebenfalls auf, der Auflösung zu widerstehen. Die Indifferenz gegen chemische Action, welche das Eisen im passiven Zustande zeigt, beschränkt sich nicht auf die Salpetersäure (von der angegebenen Concentration), sondern erstreckt sich auch auf verschiedene Salzlösungen, welche unter gewöhnlichen Umständen auf Eisen wirken. — Die Auflösung des Stabeisens in verdünnten Säuren geschieht unter Zurücklassung einer kohligen Substanz, deren Natur bisher nicht genügend untersucht ist. Nur so viel kann man mit Gewissheit annehmen, dass dieselbe nicht aus reiner Kohle besteht. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hat der Rückstand anfangs ein graphitähnliches Ansehen und wird vom Magnet gezogen, scheint also eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff (Karsten's Polycarburet) zu seyn. Lässt man denselben aber längere Zeit in der sauren Flüssigkeit, so wird er in jene problematische kohlige Substanz umgeändert, die nun nicht mehr magnetisch ist und eine schwarzbraune Farbe besitzt, welche durch Einwirkung von Salpetersäure in's Braunrothe verändert wird. Dieser Körper verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Beim Gusseisen wird ausführlicher von demselben die Rede seyn. Wendet man verdünnte Salpetersäure zum Auflösen des Eisens an, so erhält man die braunrothe Substanz sogleich, und beim Erhitzen der Säure löst sie sich mit brauner Farbe in derselben auf. Bei Anwendung von concentrirter Salzsäure bleibt dagegen gar kein, und bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure nur ein sehr geringer kohliger Rückstand.

3) Roheisen.

Der chemische Unterschied zwischen Roheisen und Stabeisen besteht hauptsächlich darin, dass in ersterem eine bedeutend gröfsere Menge Kohlenstoff enthalten ist, als in letzterem. Dazu kommt noch, dass im Roheisen stets mehr verunreinigende Bestandtheile vorkommen, als es beim Stabeisen, welches durch den Frischprocess mehr oder weniger von denselben befreit wurde, der Fall ist. Zu diesen zufälligen Verunreinigungen gehören besonders: Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsenik, Zink, Mangan, Titan, Chrom, Aluminium, Magnesium und noch andere Stoffe, je nach der Beschaffenheit der verschmolzenen Eisenerze, der angewendeten Zuschläge und selbst auch des benutzten Brennmaterials. — Es giebt zwei wesentlich verschiedene Sorten Roheisen, nämlich weifses und graues. In dem weifsen Roheisen ist die ganze Quantität des darin enthaltenen Kohlenstoffs chemisch mit dem Eisen verbunden, in dem grauen dagegen nur ein Theil desselben, während ein anderer

Digitized by Google

Theil in Gestalt von eingemengten Graphitblättchen darin vorhanden ist. Leicht begreiflicher Weise finden Uebergänge zwischen beiden Arten des Roheisens statt. Das Maximum des Kohlengehaltes im weifsen Roheisen beträgt zwischen 5,25 und 5,75 Procent. Solches Roheisen lässt sich daher als eine Verbindung von 4 Atomen Eisen und 1 Atom Kohlenstoff, Fe_4C, betrachten, in welchem Falle der procentische Kohlegehalt 5,23 seyn würde. Das Maximum des Kohlegehaltes im grauen Roheisen pflegt nicht ganz so hoch zu steigen; Karsten bestimmte dasselbe zu 4,65 Procent. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass das weifse Roheisen zwischen $3\frac{1}{2}$ und $5\frac{3}{4}$, das graue dagegen zwischen $3\frac{1}{5}$ und $4\frac{3}{5}$ Procent Kohlenstoff enthalte. Weifses Roheisen mit dem höchsten Kohlegehalte nennt man Spiegeleisen, weil es eine blättrig krystallinische Textur besitzt, und beim Zerschlagen desselben glänzende, spiegelnde Krystallflächen zum Vorschein kommen. Je mehr der Kohlenstoffgehalt des weifsen Roheisens abnimmt, desto mehr verschwindet diese Art der krystallinischen Textur, und macht einer mehr strahlig blumigen oder körnigen Platz. Erstere Art des Roheisens pflegt der Eisenhüttenmann mit dem Namen blumiger Floss oder blumige Flossen zu belegen. — Weifses Roheisen entsteht, wenn das aus dem Hochofen fliefsende Roheisen verhindert wird, seinen Kohlenstoff theilweise als Graphit auszuscheiden. Dies kann durch verschiedene Umstände geschehen, nämlich: 1) durch möglichst schnelles Abkühlen des geschmolzenen Eisens. Man bewirkt solches gewöhnlich dadurch, dass man dasselbe entweder in feuchten Sand oder in gusseiserne Formen fliefsen lässt. 2) Durch einen bedeutenden Gehalt des Roheisens an Phosphor, Schwefel oder Mangan, wodurch die Graphitausscheidung erschwert wird. 3) Durch einen Mangel an Kohlenstoff, z. B. wenn das Roheisen nur $3\frac{1}{2}$ Proc. desselben enthält. Es scheint jedoch, dass der Grund, warum kohlenstoffarmes Roheisen beim Erstarren gern weifs wird, nicht allein in diesem Mangel an Kohlenstoff, sondern auch zugleich in der weniger hohen Temperatur zu suchen sey, bei welchem sich solches Roheisen im Hochofen zu bilden pflegt. Bei einem richtigen Verhältniss der Kohle zum Erze, bei gehörig trockner Beschickung, trockner, hinreichender und gehörig gepresster Gebläseluft, gut ausgewärmten Schachtwänden, nicht zu weitem Gestell und zu weiter Rast, kurz bei Befolgung aller Maafsregeln, welche die Temperatur im Schachte eines Hochofens erhöhen können, wird stets ein mit Kohlenstoff gesättigtes Roheisen entstehen müssen, welches, bei nicht zu schneller Abkühlung und bei einem nicht zu grofsen Mangan-, Phosphor- oder Schwefelgehalte, stets beim Erstarren Graphit ausscheiden und grau werden wird. Sobald aber einer oder mehrere der genannten Umstände deprimirend auf die Temperatur im Innern des Ofenschachtes wirken, sättigt sich das Eisen nicht mit Kohle, und seine weniger hohe Temperatur beim Ausfliefsen aus dem Ofenheerde hat natürlich eine frühere Erstarrung, und schon dadurch eine gröfsere Tendenz zum Weifswerden zur Folge. — Der Grund, warum weifses Roheisen stets etwas mehr Kohlenstoff enthält, als das ihm entsprechende graue (wenn beide von einem und demselben Abstiche aus dem Heerde des Hochofens herrühren), ist wohl darin zu suchen, dass ein Theil des sich im grauen Roheisen ausscheidenden Graphites auf die Oberfläche des noch nicht erstarrten Eisens geführt wird, und hier den sogenannten Eisenschaum bildet. Ein Stück aus der Mitte solchen

Eisens wird also natürlich etwas weniger Kohle enthalten müssen, als wenn aller Kohlenstoff, wie es beim weifsen Roheisen der Fall ist, gleichmäfsig durch die ganze Masse vertheilt worden wäre. — Zuweilen gewinnt man auf Eisenhüttenwerken ein Roheisen, welches ein Gemenge aus weifsem und grauem ist, wie sich dies auf dem Bruche leicht zu erkennen giebt. Solches Eisen nennt der Hüttenmann halbirtes Roheisen.

Die Farbe des Roheisens geht aus dem Silberweifsen, welche Nüance hauptsächlich dem Spiegeleisen zukommt, bis in's Dunkel-Schwarzgraue über.

Der Glanz des Roheisens ist gleichen grofsen Verschiedenheiten unterworfen, wie die Farbe desselben. Das Spiegeleisen hat einen sehr starken, silberähnlichen Glanz. Der Glanz des gewöhnlichen weifsen Roheisens wird um so schwächer, je mehr dessen Farbe in's Graue übergeht. Ganz dunkle Sorten des grauen Roheisens haben gemeiniglich auch starken Glanz, was besonders seinen Grund in dem deutlichen Hervortreten und der Menge der Graphitblättchen hat. Einiges graue Roheisen ist fast völlig glanzlos und matt; es pflegt alsdann mit Erdbasen (Aluminium, Magnesium, Calcium) überladen zu seyn, und von einer Beschickung herzurühren, in welcher es an Kieselerde mangelte.

Textur. — Das Spiegeleisen hat, wie schon angeführt, eine strahlig blättrige Textur, welche von einem Aggregate flach säulenförmiger Krystalle herrührt. Wahrscheinlich gehören diese Krystalle zum zwei- und eingliedrigen System; sie bilden Prismen von etwa 112°. Das blumige weifse Eisen hat einen splittrigen, das gemeine weifse Roheisen einen theils muschligen, theils körnigen Bruch. Die Textur des grauen Roheisens ist stets mehr oder weniger körnig, theils grofs-, theils feinkörnig, theils auch schuppig. Die schuppig körnige Textur zeigt gewöhnlich ein sehr unreines Eisen an, welches beim Frischen starken Abgang erleidet.

Härte. — Im Allgemeinen ist es als richtig anzunehmen, dass Roheisen desto härter ist, je lichter seine Farbe erscheint. Spiegeleisen ritzt Glas und widersteht der besten Feile; es hat etwa die Härte des Quarzes. Dagegen giebt es Sorten von grauem Roheisen, welche die Eindrücke des Hammers annehmen, sich bohren, feilen und sägen lassen. Zu einer solchen Weichheit wird aber auch stets ein gewisser Grad von Reinheit erfordert. Sehr mit Erdbasen und anderen Verunreinigungen überladenes Roheisen ist jederzeit hart und duldet keine solche Bearbeitung.

Festigkeit. — Weder die absolute, noch die relative Festigkeit des weifsen Roheisens ist bisher durch genaue Versuche ermittelt; es ist jedoch ausgemacht, dass das weifse Roheisen dem grauen hierin nicht unbedeutend nachsteht. Man wird also in allen Fällen, wo gufseiserne Hänge- oder Querbalken angewendet werden sollen, dem grauen Roheisen den Vorzug geben. Ueber die absolute Festigkeit des grauen Roheisens haben vorzüglich Tredgold, Musschenbroek, Rennie, Brown und Hodgkinson Versuche angestellt. Karsten folgert aus den Resultaten dieser Versuche, dass dasjenige graue Roheisen, welches erst bei einer Kraft von 18,000 Pfunden Preufs., auf

Digitized by

1 Quadratzoll Rheinl. Querschnittsfläche, zerreifst, zu den festeren, guten Sorten gehört. Von dieser Belastung können zwei Drittheile angewendet werden, ohne dass die Elasticitätsgrenze überschritten wird. Die absolute Elasticität ist also beim grauen Roheisen (⅔) bedeutend gröfser als beim Stabeisen (½). Die Resultate, welche man bei den Versuchen zur Ermittlung der relativen Festigkeit des grauen Roheisens erhalten hat, sind sehr unzuverlässig. In neuerer Zeit hat man die Erfahrung gemacht, dass verhältnissmäfsig sehr geringe Belastungen bei gusseisernen Balken oft schon bleibende Biegungen hervorbringen. Ein Umstand, der bei solchen und ähnlichen Versuchen gewiss noch wenig in Betracht gezogen wurde, ist der, dass die Länge der Zeit, in welcher solche Belastungen wirken, gewiss nicht aufser der Beachtung zu lassen ist. — Die rückwirkende Festigkeit des weifsen Roheisens ist gröfser als die des grauen, und die des letzteren übertrifft bedeutend die des Stabeisens. Nach Karsten's Versuchen wird ein Würfel aus gutem grauen Roheisen, von 1 Zoll Rheinl. Seite, durch eine zwischen 141,000 und 184,000 Pfd. Preufs. liegende Belastung zerdrückt. Die Art, auf welche das betreffende Roheisen geschmolzen und gegossen wurde, hat, aufser der mehr oder weniger grofsen Reinheit desselben, hierbei bedeutenden Einfluss. Ein dergleichen Würfel aus weifsem Roheisen (aber nicht Spiegeleisen) trug etwa 170,000 bis 267,000 Pfd. [1]).

Von Geschmeidigkeit kann bei dem weifsen Roheisen, wegen seiner sehr bedeutenden Härte und der damit nicht in dem erforderlichen Verhältniss stehenden Festigkeit, keine Rede seyn. Wie schon angeführt wurde, giebt es dagegen reinere Sorten des grauen Roheisens, welche einige Geschmeidigkeit besitzen, die aber natürlich *stets* weit hinter der des Stabeisens zurückbleibt.

Das specifische Gewicht der Roheisenarten muss leicht begreiflicher Weise sehr verschiedenartig ausfallen, je nach der Menge und Art des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs, und je nach der Menge und Art der zufälligen Nebenbestandtheile. Karsten stellt die Grenzen, zwischen denen das specifische Gewicht des Roheisens variirt, zu 6,6104 und 7,7910 auf. Im Allgemeinen scheint es ausgemacht, dass graues Roheisen specifisch leichter ist als weifses, und weifses Roheisen wieder etwas leichter als Stabeisen. Das durchschnittliche specifische Gewicht des weifsen Roheisens nimmt Karsten zu 7,500 und das des grauen zu 7,100 (bei 15° R.) an. Das Gewicht eines Preufs. Cubikfufses Roheisen lässt sich also im Durchschnitte zu 475 Preufs. Pfunden veranschlagen.

Verhalten des Roheisens zur Wärme. — Fast bei allen Versuchen, welche von verschiedenen Physikern über das Verhalten des Eisens zur Wärme angestellt worden sind, wurde Stabeisen oder Stahl angewendet; vom Verhalten des Roheisens in dieser Hinsicht sind nur äufserst dürftige Facta bekannt. — Die specifische Wärme des Spiegeleisens ist nach Regnault = 0,12983 und die des gewöhnlichen weifsen Roheisens = 0,12728. — Davy fand, dass Roheisen (ob weifses oder graues, ist nicht angegeben), wenn es von 0° bis auf 80° R. erhitzt wird, eine Ausdehnung seiner Längendimensionen

[1]) Karsten's Handbuch der Eisenhüttenkunde, 3te Aufl., Bd. I. S. 232.

von 0,00111 erleidet, also eine geringere als das Stabeisen (0,00126). Rinman giebt an, dass sich Roheisen zwischen 20° C. und der Rothglühhitze (etwa 560° C.) um $^{7}/_{560}$ seiner Länge ausdehnt (Stabeisen nur um $^{4}/_{560}$), zwischen 20° C. und der Weifsglühhitze dagegen um $^{12}/_{560}$ (Stabeisen $^{7}/_{560}$). — Der Schmelzpunkt des Roheisens lässt sich durchschnittlich etwa bei 1600° C. annehmen. Weifses Roheisen schmilzt bei einer (gewiss 100° C. und darüber) niedrigeren, und graues Roheisen zum Theil bei einer etwas höheren Temperatur. — Das Roheisen erleidet bei herannahendem Schmelzpunkte keine derartige allmälige Erweichung, wie dieselbe eine Hauptbedingung zur Schweifsbarkeit ist (s. Schweifsbarkeit des Stabeisens). Das weifse Roheisen erweicht allerdings ehe es schmilzt, aber es geht aus dem festen Aggregat-Zustande sogleich in einen breiartigen über, ohne (wenigstens nicht in bemerkbarer Zeit) einen Mittelzustand durchlaufen zu haben. Breiartig erhält sich dagegen das weifse Roheisen lange und geht nur allmälig in Dünnflüssigkeit über. Graues Roheisen nimmt nun allerdings, bei einer gewissen Temperatur, jenen Zustand der Weiche an, welcher für die Schweifsbarkeit erforderlich ist, aber es ist schwierig, dasselbe längere Zeit hierin zu erhalten. So wie die Temperatur etwas sinkt, wird es sogleich wieder fest, oder doch bröcklich, und so wie die Temperatur um ein Weniges steigt, tritt plötzlich ein Zustand vollkommner Flüssigkeit ein. Man sieht daher leicht, dass sich weifses Roheisen gar nicht, und graues nur mehr oder weniger unvollkommen schweifsen lassen wird, trotz dem, dass beide Eisenarten, wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes, hierzu sehr geeignet scheinen. — Geschmolzenes Roheisen nimmt einen gröfseren Raum ein als festes, sobald letzteres keine bedeutend hohe Temperatur besitzt. Dagegen erscheint es als ausgemacht, dass Roheisen, welches beinahe bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt ist, einen gröfseren Raum einnimmt, also ein geringeres specifisches Gewicht besitzt als flüssiges. Ein Stück stark erhitztes Roheisen schwimmt nämlich auf geschmolzenem, während kaltes Roheisen in letzterem untersinkt. Hierdurch lässt sich erklären, warum sich Roheisen so vortrefflich zum Gieſsen eignet. Sobald nämlich das flüssige Metall in der Form zu erstarren anfängt, vergröfsert sich sein Volum um ein Weniges und trägt dadurch zu einer schärferen Ausbildung der Umrisse des Eisens bei. Erst nachdem es fest geworden ist, sich aber natürlich noch in einem stark glühenden Zustande befindet, fängt es an, sich durch die fortschreitende Erkaltung zusammenzuziehen. Diese Volumverminderung, zwischen dem Erstarrungsmomente und der Annahme der gewöhnlichen Temperatur, nennt man das Schwinden des Roheisens. Manche Metalle, wie z. B. Gold, schwinden schon vor dem Eintreten der völligen Erstarrung; deswegen füllen sie die Formen schlecht aus und sind nicht zum Gieſsen geeignet. Von besonderer Wichtigkeit für die Paxis ist es, das Schwindemaafs des Roheisens zu kennen. Weifses Roheisen schwindet durchschnittlich 2 bis $2^{1}/_{2}$ Procent seiner Längendimensionen; graues etwa $1^{1}/_{2}$ Procent. Um so viel muss also das Modell, nach welchem ein Roheisenguss ausgeführt werden soll, gröfser gemacht werden, als der verlangte gegossene Gegenstand. Die zufälligen Bestandtheile des Roheisens sind gewiss hierbei auch von Einfluss; so z. B. scheint schwefelhaltiges Roheisen weniger zu schwinden, als sehr reines. — Wird weifses Roheisen während längerer Zeit stark rothglühend erhalten und hierauf langsam abge-

Digitized by Google

kühlt, so verliert es seine Härte und wird weich und stahlartig. Graues Roheisen wird durch eine solche Behandlung zwar auch weich, aber zugleich mürbe. Dieses Ausglühen, Adouciren genannt, darf natürlich nicht unter Einwirkung der Luft vorgenommen werden, weil sonst ein Theil des Eisens hierbei oxydirt werden würde. Entweder müssen die Gusswaaren, welche adoucirt werden sollen, mit einem feuerfesten Ueberzuge versehen, oder in feuerfeste Kästen, die mit einem Pulver von Kreide, Knochenasche, Kohle, Blutsteinpulver u. s. w. angefüllt sind, eingepackt werden. Der Grund, aus welchem Roheisen durch solche Behandlung weicher wird, liegt gewiss weniger in einer Atom-Umgruppirung des durch starke Hitze erweichten und darauf langsam erkalteten Metalls, als vielmehr in einer theilweisen Oxydation oder Ausscheidung seines Kohlenstoffs. Deswegen ist Weifsglühhitze zu vermeiden, bei welcher das Eisen, so zu sagen, jenen fein porösen Zustand verliert, durch welchen es dem Sauerstoff der Luft möglich wird, nach und nach in das Innere des Metalls zu dringen und seinen Kohlenstoff theilweise zu verbrennen. Aber eben so wenig ist es rathsam, solche pulverförmige Körper zur Umhüllung der Gusswaaren anzuwenden, welche bei hoher Temperatur Sauerstoff abgeben können, wie z. B. Blutstein oder Kreide. Dadurch oxydirt sich leicht zu viel Kohlenstoff und das Eisen wird mürbe und verbrannt. Ein Gemenge von Kohle und Knochenasche ist ein sehr gutes Adoucirpulver. Dass graues Roheisen durch Adouciren mürbe und brüchig wird, ist nicht schwer zu erklären. Der in demselben als Graphit ausgeschiedene Kohlenstoff verbrennt gewiss früher als der chemisch gebundene, und veranlasst daher eine gröfsere Porosität der Masse, als sie beim weifsen Roheisen zu befürchten ist.

Verhalten des Roheisens zum Magnetismus. Es scheint, dass die fremden Bestandtheile des Roheisens oder auch vielleicht die zu grofse Menge seines Kohlenstoffs seine magnetische Empfänglichkeit und Wirkung beeinträchtigen, indem alles Roheisen in dieser Beziehung dem Stahle, und selbst dem Stabeisen nachsteht. Graues Roheisen wird schneller magnetisch, und auch stärker vom Magnete angezogen als weifses.

Verhalten des Roheisens zur Elektricität. Das graue Roheisen leitet die Elektricität besser als das weifse, und dürfte auch vielleicht gehärteten Stahl an Leitungsfähigkeit übertreffen; dagegen leitet alles Roheisen schlechter als Stabeisen.

Oxydirbarkeit des Roheisens. Weifses Roheisen rostet, unter den beim Stabeisen angegebenen Umständen, weit weniger als graues, und dies wieder weniger als Stabeisen, vorausgesetzt, dass das graue Roheisen keinen bedeutenden Schwefelgehalt besitzt, und nicht durch leicht oxydirbare Stoffe sehr verunreinigt ist. Spiegeleisen widersteht dem Rosten aufserordentlich lange. — Die Anlauffarben, eine Folge beginnender Oxydation bei höherer Temperatur, treten beim grauen Roheisen etwas früher ein als beim Stabeisen. Weifses Roheisen läuft dagegen noch früher an als Stahl (s. Anlauffarben, unter dem folgenden Artikel: Stahl).

Auflösbarkeit des Roheisens. Je weifser das Roheisen ist, oder, mit anderen Worten, je mehr chemisch gebundene Kohle dasselbe enthält, desto weniger wird dasselbe von verdünnten Säuren an-

Digitized by Google

gegriffen. Auf Spiegeleisen äufsern hinreichend verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach Verlauf von einigen Wochen eine Wirkung, indem sich ein Theil des Eisens, unter Abscheidung eines schwarzen Staubes, auflöst. Der verdünnten Salpetersäure widersteht das weifse Roheisen weniger gut. Bei Anwendung von Siedhitze ist die Einwirkung der verdünnten Säuren sehr heftig. Die zuerst abgeschiedene schwarze metallische Substanz (nach Karsten ein Polycarburet des Eisens) wird hierbei unter starkem Aufschäumen zersetzt, und in die braune (s. Auflösbarkeit des Stabeisens und des Stahls) umgeändert, die sich theilweise in der Säure auflöst. Concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken, besonders bei Siedhitze, eine vollständige Auflösung; erstere ohne Rückstand, letztere unter Abscheidung von etwas schwärzlicher, metallisch glänzender Kohle. Salpetersäure wirkt, nach Karsten, im concentrirten Zustande beinahe gar nicht auf das weifse Roheisen. — Graues Roheisen wird bei gewöhnlicher Temperatur zwar leichter als weifses, aber doch immer nur sehr langsam von verdünnten Säuren angegriffen. Der hierbei gebildete Rückstand besteht theils aus Graphitblättchen, theils aus metallisch glänzenden Schuppen, welche ersteren zwar ähnlich, aber magnetisch sind (das erwähnte Polycarburet), und theils aus der problematischen, schwarzbraunen kohligen Substanz, welche sehr leicht (schon vor dem Eintreten der Glühhitze) verbrennbar ist, von Salpetersäure, unter theilweiser Lösung, rothbraun gefärbt wird, und mit schwarzer Farbe in Kalilauge auflöslich ist. Das Polycarburet und die kohlige Substanz sind nicht immer zugleich in dem Rückstande einer mit verdünnter Säure behandelten Roheisensorte vorhanden. Bei Anwendung concentrirter Salzsäure hinterlässt das graue Roheisen kein anderes Residuum als Graphit. Starke Schwefelsäure scheidet, aufser dem Graphit, auch noch eine schwarze kohlige Substanz ab. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht wirkt ähnlich, doch löst sich ein Theil des kohligen Körpers auf, und der zurückbleibende Theil färbt sich braun. — Noch ist zu bemerken, dass, sowohl bei der Behandlung des grauen als des weifsen Roheisens mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, ein eigenthümliches, flüchtiges Oel von üblem, charakteristischem Geruche gebildet wird. Dasselbe scheidet sich theils als dünne, fettige Schicht auf der Oberfläche der sauern Flüssigkeit aus, theils wird es von dem sich entwickelnden Wasserstoffgase fortgerissen, und ertheilt diesem seinen Geruch. Dieses Oel entsteht bei der Auflösung jedes kohlehaltigen Eisens (gleichviel ob Stabeisen, Stahl oder Roheisen) in den genannten, verdünnten Säuren, und zwar in so gröfserer Menge, je mehr chemisch gebundenen Kohlenstoff das Eisen enthält. Aus diesem Grunde können die gewöhnlichen Eisensorten nicht zur Entwicklung von reinem Wasserstoffgase angewendet werden.

4) Stahl.

Stahl ist ein kohlenstoffhaltiges Eisen, dessen Kohlengehalt zwischen dem des Stabeisens und des Roheisens etwa mitten inne steht. Der gewöhnliche weiche Stahl wird in harten umgeändert, wenn man ihn aus dem glühenden Zustande schnell in den erkalteten übergehen lässt. Je gröfser der Temperaturunterschied dieser beiden Zustände ist, und je schneller der Stahl denselben durchläuft, eine desto grö-

fsere Härte wird hervorgebracht. Das Härten des Stahls geschieht meist auf die Weise, dass man denselben, mehr oder weniger stark glühend, in eine mehr oder weniger kalte Flüssigkeit taucht. Weifsglühender Stahl in kaltes Quecksilber gebracht, erhält einen Härtegrad, welcher dem des weifsen Roheisens nahe steht. Wählt man statt Quecksilber Wasser, so wird er, trotz dem dass dies schneller verdunstet, doch weniger schnell abgekühlt. Die abkühlende Wirkung, welche eine Flüssigkeit auf einen hineingebrachten, glühenden Körper ausübt, ist nämlich ein Complex aus dem Wärmeleitungsvermögen, dem Siedepunkte und der Wärmecapacität derselben, nebst aus dem Wärmeleitungsvermögen und der Wärmecapacität ihrer Dämpfe. Wasser, in welchem Salze aufgelöst sind, soll, zum Ablöschen des glühenden Stahls angewendet, eine etwas gröfsere Härte als reines Wasser, aber eine geringere als Quecksilber hervorbringen. Ebenso geben alle Säuren, z. B. Scheidewasser, eine stärkere Härtung als gewöhnliches Wasser. Wendet man diese zum Abkühlen an, so muss der Stahl nachher natürlich sogleich in Wasser abgewaschen werden. Alle Oele und fettige Substanzen geben geringere Härtegrade als Wasser. Ein Gleiches ist der Fall, wenn ein glühendes Stahlstück an einem kalten Körper, z. B. zwischen den Backen eines Schraubenstocks, oder durch einen darauf geleiteten Luftstrom, oder durch schnelles Schwingen in der Luft abgekühlt wird. Stahl, welcher im weifsglühenden Zustande in Wasser, Quecksilber oder anderen Flüssigkeiten abgelöscht wurde, heifst glashart. Der glasharte Stahl kann nur zu gewissen Zwecken gebraucht werden; in der Mehrzahl der Fälle verlangt man einen weniger harten und mehr elastischen Stahl, den man sich durch das sogenannte Anlassen verschafft. Die Operation des Anlassens besteht in der Wiedererhitzung des glasharten Stahls, wodurch demselben ein Theil seiner Härte benommen und eine gröfsere Elasticität beigelegt wird. Je stärker man glasharten Stahl anlässt, d. h. je mehr man ihn erwärmt, desto weicher wird derselbe. Zur richtigen Beurtheilung der Temperatur und also des davon abhängigen Härtegrades bedient man sich der Anlauffarben (s. Oxydirbarkeit des Stahls). Da es jedoch eine nicht geringe Uebung des Arbeiters voraussetzt, die Anlauffarben gleichförmig auf der ganzen Oberfläche eines Stahlstückes hervorzubringen, oder es, mit anderen Worten, im Feuer gleichmäfsig zu erwärmen, so hat man in der letzen Zeit angefangen, sich der Metallbäder zu diesem Zwecke zu bedienen. Man wendet nämlich Legirungen von Zinn an, welche, je nachdem das eine oder das andere dieser Metalle in gröfserer Menge darin vorhanden ist, einen niedern oder höhern Schmelzpunkt besitzen. Eine solche Legirung wird bis auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, und der glasharte Stahl so lange hineingetaucht, bis er die Temperatur des Metallbades angenommen hat. Man muss hierbei aber Sorge tragen, dass stets eine Quantität noch ungeschmolzener Metalllegirung vorhanden ist, wodurch die nicht zu hohe Temperatur des Metallbades angezeigt wird. Folgende Tabelle von Parkes giebt die Zusammensetzung solcher Metallbäder an, wie sie für das Anlassen verschiedener Stahlarbeiten durch Erfahrung am zweckmäfsigsten befunden worden ist.

Digitized by Google

Namen der Stahlwaaren.	Metallbad		Schmelzpunkt in ° Celsius.	Entsprechende Anlauffarbe.
	Blei.	Zinn.		
Lanzetten	7	4	216	Kaum blassgelb.
Rasirmesser	8	4	228	Zwischen blassgelb und strohgelb.
Federmesser	8½	4	232	Strohgelb.
Scheeren, härtere Meifsel	14	4	254	Braun.
Aexte, weichere Meifsel, Hobeleisen, Taschenmesser	19	4	265	Purpurfleckig.
Tischmesser	30	4	277	Purpurfarben.
Klingen, Uhrfedern	48	4	288	Hellblau.
Gröfsere Federn, Dolche, Bohrer, kleine feine Sägen	50	2	292	Dunkelblau.
Stichsägen, Handsägen, in kochendem Leinöl	—	—	316	Schwarzblau.
Artikel, welche noch etwas weicher seyn müssen, in schmelzendem Blei	—	—	322	

Karsten fand bei Analysen verschiedener Stahlsorten nie einen geringeren Kohlengehalt als 0,9, und nie einen höheren als 1,9 Procent. Es ist jedoch hiermit nicht gesagt, dass es durchaus keinen Stahl geben könne, welcher nicht etwas weniger als dies angegebene Minimum, und nicht etwas mehr als jenes Maximum an Kohlenstoff enthalten könne; es findet vielmehr ein allmäliger Uebergang, sowohl abwärts aus dem Stahl in's Stabeisen, als auch aufwärts aus dem Stahl in's Roheisen statt. Der Kohlenstoffgehalt guten Stahls fällt aber gewiss immer innerhalb der angegebenen Grenzen. Dass Stahl eine gröfsere Menge Kohle enthält als Stabeisen, ersieht man schon daraus, dass Säuren auf der polirten Oberfläche des ersteren einen schwarzen Fleck von ausgeschiedenem Kohlenstoff hervorbringen, während dies bei letzterem nicht geschieht. — Der Stahl ist noch empfindlicher gegen fremde Einmengungen als das Stabeisen, weshalb man sich vorzugsweise auch nur des reinsten Roh- und Stabeisens zur Stahlfabrication bedient. Spuren von Schwefel, Phosphor oder Silicium scheinen jedoch selbst in den besten Stahlsorten vorzukommen. So z. B. fand Wilson in englischem Gussstahl 0,03 Procent Phosphor und eine gleiche Menge Silicium; auch schienen noch Spuren von Schwefel und Mangan vorhanden zu seyn. Wären die Nebenbestandtheile des Stahls nicht von so grofsem Einflusse auf dessen Güte, so würde es möglich seyn, durch ein unter gewissen Vorsichtsmafsregeln ausgeführtes Zusammenschmelzen von Stabeisen und Roheisen guten Stahl zu erzeugen. Die Verunreinigungen des Roheisens sind aber hierbei durchaus im Wege. — Jeder Stahl kann, ganz analog dem Roheisen, in zwei verschiedenen Zuständen existiren; nämlich als weicher Stahl dem grauen, und als gehärteter Stahl dem weifsen Roheisen entsprechend. Durch Glühen des weichen Stahls, und durch darauf folgendes Ablöschen in einer kalten Flüssigkeit, oder überhaupt durch sehr beschleunigte Abkühlung, entsteht der gehärtete. Man kann sich vorstellen, wie Mitscherlich in seinem Lehrbuche der Chemie bemerkt, dass der gehärtete Stahl aus einer Menge gröfse-

Digitized by Google

rer oder kleinerer krystallinischer Körnchen weifsen Roheisens besteht, welche von Stabeisentheilen umschlossen sind. In der That stehen die Eigenschaften des gehärteten Stahls völlig in der Mitte zwischen denen vom Stabeisen und weifsen Roheisen. Weicher Stahl kann dagegen als ein sehr reines, kohlenstoffarmes graues Roheisen betrachtet werden, in welchem die Graphitblättchen fehlen.

Der Stahl hat eine graulich weifse, zuweilen fast rein weifse Farbe. Da es Stabeisensorten giebt, welche eine ganz ähnliche Farbe besitzen, so können polirter Stahl und polirtes Stabeisen durch die Farbe nicht immer gut von einander unterschieden werden. Die Farbe des gehärteten Stahls ist etwas lichter als die des weichen.

Durch den Glanz ist der Stahl auch nicht besonders vor dem Stabeisen charakterisirt; beide können, im polirten Zustande, einen sehr lebhaften metallischen Glanz besitzen. Auf Bruchflächen zeigt sich der meiste Stahl wenig glänzend, wie dies auch bei vielem Stabeisen der Fall ist. Gehärteter Stahl hat einen stärkeren Glanz als ungehärteter.

Die Textur des Stahls ist weit charakteristischer als Glanz und Farbe desselben. Guter weicher Stahl nimmt nie, weder das sehnige Gefüge des Stabeisens, noch die grobkörnige Textur des grauen Roheisens an, wiewohl er sich dem letzteren hierin zuweilen nähert. In solchem Falle giebt aber seine lichtere Farbe den Ausschlag. Die rein körnige Textur des Stahls, in Verbindung mit seiner Farbe, macht nur Verwechslungen zwischen Stahl und dem kohlenstoffarmen weifsen Roheisen möglich. Die Körner auf der Bruchfläche des Stahls haben eine weniger bestimmte Form als die des körnigen (nur wenig ausgereckten) Stabeisens, sondern sie verfliefsen mehr in einander. Gehärteter Stahl hat eine noch ausgezeichnetere Textur. Auf seiner Bruchfläche gleicht er dem feinsten Silber, und die Körner sind so klein, dass sie kaum mit unbewaffnetem Auge erkannt werden können.

Härte ist eine der vorzüglichsten Eigenschaften des Stahls. Schon im ungehärteten Zustande übertrifft er hierin das Stabeisen, und nur etwa die kohlenstoffreichen Sorten des letzteren kommen ihm in dieser Hinsicht nahe; gehärteter Stahl aber besitzt fast Quarzhärte, ohne jedoch je den aufserordentlichen Härtegrad des weifsen Roheisens, namentlich des Spiegeleisens, ganz zu erreichen.

Festigkeit ist eine andere Eigenschaft, durch welche sich der Stahl sowohl vor Stab- und Roheisen, als überhaupt vor allen anderen Metallen auszeichnet. Die absolute Festigkeit des Stahls kann, nach Musschenbroek's und Rennie's Versuchen, wenigstens doppelt so grofs als die des Stabeisens angenommen werden. Man kann daher rechnen, dass guter Stahl auf 1 Quadratzoll Rheinl. Querschnittsfläche wenigstens 120,000 Berl. Pfunde tragen kann, ehe er zerreifst. Durch das Härten verliert der Stahl etwas von dieser Festigkeit (behält etwa nur 110,000 Pfd.). Durch späteres Wiedererwärmen (Anlassen) bis zu einer gewissen Temperatur (zu deren Beurtheilung man sich der Anlauffarben bedient) erlangt er aber eine noch gröfsere Festigkeit als der ungehärtete Stahl, und trägt dann wohl 130,000 bis 150,000 Pfd. Die Grenze der absoluten Elasticität des Stahls ist noch nicht ermittelt. Es scheint jedoch, dass der Stahl mehr als $\frac{1}{2}$, vielleicht $\frac{2}{3}$ der angegebenen Belastungen tragen kann, ohne bleibende Dehnungen zu erleiden. Ueber die relative Festigkeit

des Stahls ist nichts Zuverlässiges ermittelt. Ein Gleiches ist der Fall mit der rückwirkenden Festigkeit desselben. Da jedoch absolute und rückwirkende Festigkeit in einem gewissen Zusammenhange stehen, so lässt sich schliefsen, dass die letztere beim Stahle, namentlich aber beim gehärteten und wieder angelassenen sehr grofs, wahrscheinlich noch bedeutender als beim Roheisen seyn wird. Solcher Stahl wird also das beste Material seyn, um Stäbe daraus anzufertigen, welche, hängend oder stützend, grofse Lasten tragen, und doch so dünn als möglich seyn sollen.

Die Geschmeidigkeit des weichen Stahls bei gewöhnlicher Temperatur ist noch geringer als die des harten Roheisens. Gehärteter Stahl ist äufserst spröde, und duldet durchaus keine Bearbeitung mit dem Hammer. Je mehr aber sowohl weicher als gehärteter Stahl erhitzt werden, desto geschmeidiger zeigen sie sich.

Das specifische Gewicht der verschiedenen Stahlsorten fällt, nach Karsten, zwischen die Grenzen 7,6224 und 7,8131; als Durchschnittszahl giebt Karsten 7,7 an. Nach Berzelius ist das specifische Gewicht des Stahls = 7,8 bis 7,9. Durch das Härten erlangt der Stahl meist ein kleineres specifisches Gewicht als er zuvor besafs. Rinman fand z. B. das specifische Gewicht einer weichen Stahlsorte = 7,751, das derselben Stahlsorte nach dem Härten = 7,553. Pearson fand das specifische Gewicht geschmiedeten, weichen Stahls = 7,794, im gehärteten Zustande dagegen 7,676. Die Abnahme des specifischen Gewichts der verschiedenen Stahlsorten beim Härten, oder, mit anderen Worten, die Zunahme ihres Volums, ist nicht stets dieselbe. Einerseits hat hierauf die chemische Beschaffenheit des Stahls, andererseits aber auch die Temperatur einen Einfluss, bei welcher das Härten (Ablöschen) geschah. Nach Rinman giebt es Stahlsorten, und zwar sehr gute, welche ihr Volum beim Härten vermindern.

Verhalten des Stahls zur Wärme. Inwiefern der Kohlenstoffgehalt des Stahls bei demselben ein anderes Wärmestrahlungs- und Wärmeabsorptions-Vermögen, eine andere specifische Wärme u. s. w. als beim reinen Eisen oder Stabeisen hervorbringt, ist zum Theil noch durch zahlreichere Versuche zu ermitteln, als bisher darüber angestellt wurden. — Die specifische Wärme des Gussstahls fand Regnault = 0,11848. — Davy fand, dass die Längenausdehnung eines von 0° bis zum Siedepunkt erwärmten Stahlstabes = 0,00112 ist. Stahl dehnt sich hiernach also kaum mehr als Stabeisen (0,00111) und geringer als Gusseisen (0,00126) aus. Nach Rinman's Versuchen wächst die Länge eines Stahlstabes zwischen der gewöhnlichen Sommertemperatur und der Rothglühhitze um $^{6}/_{360}$ (beim Stabeisen $^{4}/_{360}$ und beim Roheisen $^{7}/_{360}$), und zwischen jener ersteren und der Weifsglühhitze um $^{10}/_{360}$ (beim Stabeisen $^{7}/_{360}$ und beim Roheisen $^{12}/_{360}$). —

Der Schmelzpunkt des Stahls liegt zwischen dem des Stabeisens und dem des Roheisens, also zwischen 2000° und 1600° C., möchte sich daher bei 1800° C. annehmen lassen. Je nachdem eine Stahlsorte mehr oder weniger Kohlenstoff enthält, fällt ihr Schmelzpunkt etwas niedriger oder höher, und es giebt Stahlarten, deren Schmelzpunkte auf diese Weise gewiss um mehr als 100° C. differiren. — Wird Stahl, gleichviel ob gehärteter oder ungehärteter, bis zum Weifsglühen erhitzt, so erleidet derselbe eine ganz ähnliche Erweichung wie

das Stabeisen. Aus dem, was bei dem letzteren über die Bedingungen zur Schweifsbarkeit angeführt wurde, ist es also *a priori* klar, dass sich Stahl ausgezeichnet gut schweifsen lassen muss. Dies ist auch wirklich der Fall. Es kann nicht blofs Stahl mit Stahl, sondern auch Stahl mit Stabeisen zusammengeschweifst werden. Der Stahl büfst, bei zu oft wiederholtem oder zu lange fortgesetztem Weifsglühen, weit schwieriger seine Schweifsbarkeit ein, als das Stabeisen, was auch aus seinem gröfseren Kohlenstoffgehalte erklärlich wird; er verbrennt aber, wie der praktische Ausdruck lautet, ebenso leicht, ja noch leichter als dieses. Unter verbranntem Stahl versteht man aber nicht, wie dies beim Stabeisen der Fall ist, ein völlig entkohltes und folglich nicht mehr schweifsbares Eisen, sondern nur einen, durch Verlust von Kohlenstoff in Stabeisen umgeänderten, oder doch wenigstens dem Stabeisen nahe stehenden Stahl. Um diesem Verluste der guten Eigenschaften des Stahles vorzubeugen, ist es, bei seinem Erhitzen zum Weifsglühen, durchaus nothwendig, ihn mit Sand zu bestreuen oder seine Oberfläche durch irgend eine andere künstliche Schlackendecke zu beschützen, um die Verbrennung seines Kohlengehaltes so viel wie möglich zu verhindern. Der Schmied giebt dem Stahle also stets sogenannte »saftige« Schweifshitzen, in denen sich der Stahl unter einer leichtflüssigen Schlackendecke befindet, und vermeidet die »trocknen«, bei denen kein anderes Schutzmittel gegen das Verbrennen seines Kohlenstoffs vorhanden ist, als die glühenden Kohlen, zwischen denen der Stahl weifsglühend gemacht wird. Gehärteter und weicher Stahl lassen sich gleich gut schweifsen; ersterer verliert, schon vor dem Eintreten der Weifsglühhitze, alle Eigenschaften, die ihn von letzterem unterscheiden.

Verhalten des Stahls zum Magnetismus. Das beste Material zur Anfertigung von Magnetnadeln ist, nach unsern jetzigen Erfahrungen, der Stahl. Stabeisen wird allerdings schneller magnetisch, und auch stärker vom Magnete angezogen als dieser, aber seine erlangte magnetische Kraft nimmt sehr schnell ab, und kommt bald auf Null. Ein durch Streichen mittelst eines schon gebildeten Magnetes polarisch gemachter Stahlstab behält aber auch nicht die ganze Menge der magnetischen Kraft, welche ihm anfänglich ertheilt wurde, sondern dieselbe verringert sich, während Wochen, Monaten, ja selbst Jahren, nach und nach; zuerst schneller, später langsamer. Dann aber tritt zuletzt ein Zeitpunkt ein, wo diese Abnahme so gering wird, dass man sie, selbst für eine Reihe von Jahren, als fast $= 0$ betrachten kann. Hansteen hat diese wichtige Thatsache durch sehr genaue Versuche erwiesen. Es ist also hiernach rathsamer, bei Versuchen mit der Magnetnadel, welche eine während gröfserer Zeiträume unveränderte polarische Kraft derselben voraussetzen, solche Magnetnadeln anzuwenden, deren Magnetismus constant geworden ist, anstatt dieselben durch Bestreichen auf das Maximum ihrer magnetischen Kraft zu bringen. Um sich dergleichen constante Magnetnadeln zu verschaffen, hat man aber nicht nöthig, das Eintreten jenes Nullpunktes abzuwarten (dies kann ein paar, ja selbst bis 10 Jahre dauern), sondern man braucht nur das folgende von Hansteen [1]) angegebene Verfahren zu befolgen. Ein durch Ablöschen einer kalten Flüssigkeit glashart gemachter Stahl-

[1]) De mutationibus momenti virgae magneticae; Christiania 1842.

stab wird bei einer zwischen 300° und 320° liegenden Temperatur angelassen, was am besten auf die Weise geschieht, dass man ihn so lange in kochendes Leinöl taucht, bis er die Temperatur desselben angenommen hat. Der so vorbereitete Stahlstab wird nun durch Bestreichen auf das Maximum seiner magnetischen Kraft gebracht; um ihn aber constant zu machen, taucht man denselben in Wasser von 30° C. Auf diese Weise erhält man eine Magnetnadel, welche bei keiner unter 30° C. liegenden Temperatur, selbst nach jahrelanger Aufbewahrung, an Intensität merklich verliert. Jenes Anlassen des zuerst glashart gemachten Stahlstabes geschieht deswegen, um seine magnetische Capacität zu erhöhen. Hansteen hat nämlich gefunden, dass ein in kochendem Leinöl angelassener Stahlstab fähig ist, nahe 1,5mal so viel magnetische Kraft aufzunehmen und constant zu behalten, als ein glashart gemachter. — Ein Haupterforderniss bei der Anfertigung guter, stählerner Magnetstäbe ist die magnetische Homogenität ihrer Masse. Ungleiche Dichtigkeit, durch nicht ganz gleichmäfsiges Härten oder Anlassen hervorgebracht, so wie ungleich vertheilter Kohlenstoffgehalt des Stahls, stehen dessen Capacität für magnetische Polarität entgegen. Inwiefern hierauf auch die absolute Menge des im Stahle vorhandenen Kohlenstoffs eine Wirkung äufsert, ist bis jetzt nicht näher untersucht worden.

Verhalten des Stahls zur Elektricität. Weicher Stahl ist ein besserer Leiter der Elektricität als gehärteter; ob aber weicher Stahl die Elektricität besser oder schlechter leite als Stabeisen, ist bisher kaum ausgemacht, obwohl letzteres das Wahrscheinlichere ist.

Oxydirbarkeit des Stahls. Unter den bei der Oxydirbarkeit des Stabeisens näher angegebenen Verhältnissen rostet polirter Stahl fast so schwierig wie weifses Roheisen, also weit weniger leicht als Stabeisen. Hat aber die Eisenoxydbildung einmal begonnen, so schreitet sie auch rasch vorwärts, und v. Bonsdorff mag Recht haben, wenn er behauptet [1]), dass der schon gebildete Rost mit dem noch unoxydirtem Metalle in galvanische Action tritt, und hierdurch den Oxydationsprocess wesentlich beschleunigt. Wird ein Stück blanker Stahl bei Zutritt der Luft erhitzt, so sieht man, während er die verschiedenen Temperaturgrade bis zum Rothglühen durchläuft, auf seiner Oberfläche eine Reihenfolge von Farben erscheinen, von denen, bei steigender Temperatur, die eine allmälig in die andere übergeht, bis endlich die Erscheinung durch die herannahende Rothglühhitze schwächer wird, und sich zuletzt, bei eingetretener dunkler Rothgluth, ganz verliert. Dies Phänomen nennt man das Anlaufen des Stahls. Die verschiedenen Anlauffarben kommen bei gewissen, sehr bestimmten Wärmegraden zum Vorschein, und zwar in folgender Ordnung: 1) Blassgelb, bei einer Temperatur von 221° C.; 2) Strohgelb, bei 232° C.; 3) Goldgelb, bei 243° C.; 4) Braun, bei 254° C.; 5) Purpurfleckig, bei 266° C.; 6) Purpurfarben, bei 277° C.; 7) Hellblau, bei 288° C.; 8) Dunkelblau, bei 293° C.; 9) Schwarzblau, bei 316° C. Bei 360° C. tritt völlige Farblosigkeit ein. Wird die Hitze noch mehr gesteigert, so erscheinen dieselben Farben in derselben Reihenfolge, aber weit weniger lebhaft und dabei schneller verschwindend als zuvor. Dass diese Anlauffarben in einer beginnenden Oxydation des Eisens be-

[1]) Poggend. Ann. Bd. 41. S. 332.

Digitized by Google

gründet sind, geht daraus hervor, dass dieselben nicht entstehen, wenn ein Stück Stahl ohne Luftzutritt, z. B. unter Oel erhitzt wird. Ein anderer Beweis dafür ist der, dass ein bunt angelaufener Stahl seine Färbung verliert, sobald man ihn in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erwärmt. Welche Oxydationsstufe des Eisens beim Anlaufen gebildet wird, ist schwieriger zu beantworten, kann aber für die Erklärung des Phänomens als gleichgültig angesehen werden. Man braucht nämlich hierzu nur anzunehmen, dass die erste, aufserordentlich dünne Oxydhaut, welche sich auf der blanken Stahloberfläche bildet, eben wegen ihrer grofsen Dünnheit, vollkommen durchsichtig sey. So lange dieselbe an Dicke zunimmt, ohne dabei zu sehr an Durchsichtigkeit einzubüfsen, müssen daher die bekannten Farben der dünnen Blättchen erscheinen, und dies geschieht auch wirklich. Die Ordnung der Anlauffarben, so weit sich letztere beobachten lassen, ist fast genau dieselbe, wie die Farbenordnung in den Newton'schen Ringen, welche hervorgebracht werden, wenn man ein convexes Glas von grofsem Krümmungs-Halbmesser auf ein plangeschliffenes Glas legt. Was hier die verschiedene Dicke der zwischen den beiden Gläsern, zunächst ihrem Berührungspunkte, befindlichen Luftschicht bewirkt, wird bei dem Phänomene des Anlaufens durch die wachsende Dicke der Oxydhaut hervorgebracht. In ersterem Falle sieht man also die Farben neben einander (im Raume), in letzterem nach einander (in der Zeit) erscheinen. In beiden Fällen tritt aber, was sehr bezeichnend ist, eine Wiederholung derselben Farben ein. — Wie schon beim Stabeisen und Roheisen erwähnt wurde, ist es nicht der Stahl allein, welcher die Eigenschaft des Anlaufens besitzt, sondern sie kommt auch den beiden erstgenannten, wie dem reinen Eisen zu. Ein Unterschied findet hierbei nur in der Hinsicht statt, dass das Eintreten der Anlauffarben bei den verschiedenen Eisengattungen früher oder später geschieht. Weifses Roheisen zeigt dieselben wahrscheinlich bei der niedrigsten Temperatur, dann folgt Stahl, dann graues Roheisen, dann Stabeisen und zuletzt reines Eisen. Es scheint nämlich als Regel aufgestellt werden zu können, dass das Eisen desto eher anläuft, je härter es ist. Dass hierbei zuweilen keine ganz geringen Temperaturunterschiede stattfinden, ersieht man daraus, dass z. B. mancher Stahl schon carmoisinroth ist, während Stabeisen bei derselben Temperatur erst gelb erscheint. — Der Stahlarbeiter benutzt die Anlauffarben des Stahls zur richtigen Beurtheilung der mehr oder weniger bedeutenden Härtegrade, die er den verschiedenen Stahlwaaren durch das Anlassen (s. Verhalten des Stahls zur Wärme) geben muss.

Auflösbarkeit des Stahls. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden, beim Auflösen des weichen Stahls, eine gröfsere Menge jener graphitähnlichen Substanz (Polycarburet) ab, als beim Stabeisen. Wenn man verdünnte Salpetersäure zur Auflösung des weichen Stahls anwendet, erhält man dieses Polycarburet nicht, weil es von der Säure, unter theilweiser Auflösung und mit Zurücklassung des röthlich braunen, kohligen Körpers zersetzt wird. In concentrirter Salzsäure löst sich der weiche Stahl ohne Residuum auf. In starker Schwefelsäure hinterlässt er anfangs das graphitähnliche Polycarburet, dasselbe wird aber bald in schwarzbraune, kohlige Substanz umgewandelt. Concentrirte Salpetersäure verhält sich ähnlich wie die verdünnte; das Polycarburet wird zersetzt, die Säure färbt sich braun, und ein

Digitized by Google

Theil der röthlichbraunen Substanz wird aufgelöst. Der stark gehärtete Stahl wird im Allgemeinen von Säuren, besonders von den verdünnten, weit schwerer angegriffen als der ungehärtete, weiche. Uebrigens zeigt derselbe beim Auflösen Erscheinungen, ganz ähnlich wie sie beim weifsen Roheisen angeführt wurden (s. Auflösbarkeit des Roheisens und Stabeisens). — Um sowohl aus Stahl, als aus Stabeisen und Roheisen den ganzen Eisengehalt zu extrahiren, und doch zugleich hierbei alle Kohle ungelöst zu lassen, darf man sich keiner freien Säuren bedienen, weil diese, wie schon mehrfach erwähnt, keine genaue Abscheidung des Kohlenstoffs zulassen, indem derselbe theils in Verbindung mit Wasserstoff, theils in dem sich bildenden flüchtigen Oele (s. Auflösbarkeit des Roheisens) fortgeführt, theils aber auch, besonders bei Anwendung von Salpetersäure, in der Säure aufgelöst wird. Es giebt viele Methoden zur Bestimmung des Kohlengehaltes der verschiedenen Eisengattungen, welche aber nicht alle eine gleiche Empfehlung verdienen. Hier mögen nur zwei derselben beschrieben werden, welche Berzelius angegeben hat, und denen vor allen übrigen der Vorzug gebühren dürfte. Die eine dieser Methoden ist folgende: Man schmelzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das Chlorsilber legt, und das Gefäfs wohl verschliefst, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen verbindet sich dabei mit dem Chlor im Silbersalze, welches zu metallischem Silber reducirt wird, und löst sich auf; der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der gröfsten Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es vollständig zerlegt werden soll. 1 Thl. Eisen erfordert zur Auflösung $5\frac{1}{3}$ Thle. geschmolzenes Silberchlorid; aber man muss immer etwas mehr von letzterem nehmen. Die zweite Methode ist von Berzelius später als die angeführte vorgeschlagen, und hat unstreitig Vortheile vor dieser. Es wird bei derselben namentlich, wenn sie vorsichtig angestellt wird, selbst die geringste Wasserstoffentwicklung vermieden. Man digerirt das möglichst fein zertheilte Eisen mit einer Auflösung von Kupferchlorid, deren Quantität mehr als hinreichend seyn muss, um es in Eisenchlorür zu verwandeln. Bei einer Temperatur von etwa 50° C. ist dies nach 24 Stunden geschehen. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das rückständige, mit Kohle gemengte Kupfer wird mit einer concentrirten und mit Salzsäure gemischten Lösung von Kupferchlorid digerirt, bis das Kupfer in der Säure als Chlorür aufgelöst ist, worauf die zurückbleibende Kohle gesammelt wird. Nach Karsten's Erfahrungen ist jene Digerirwärme von 50° C. zu hoch, und eine kleine Wasserzersetzung soll sich dabei nicht vermeiden lassen; eine Temperatur von 5 bis 8° C. fand er für die zweckmäfsigste. — Auf welche Art man nun auch die Kohle aus dem Eisen abgeschieden habe, so ist dieselbe niemals so rein, dass man sie nur zu wiegen brauchte, um den procentischen Kohlengehalt der untersuchten Eisensorte zu bestimmen. Dieselbe kann nämlich, aufser Graphit, Polycarburet und kohlige (moderähnliche) Substanz, noch hauptsächlich Kieselerde enthalten. Zur genauen Ermittelung des wahren Kohlenstoffgehaltes in diesem Ge-

menge, ist bisher durchaus kein anderer Weg bekannt als die Verbrennung in einem Apparate, wie er zur Analyse organischer Körper benutzt wird. — Soll nicht blofs der Kohlengehalt einer Eisensorte bestimmt, sondern auch nooh ermittelt werden, wieviel von demselben chemisch an Eisen gebunden, und wieviel mechanisch als Graphit eingemengt war, so bedarf es dazu noch eines besonderen Versuches. Karsten giebt hierzu folgende Vorschrift. Man löst das Eisen in Königswasser auf, filtrirt, wäscht das Filtrum erst mit verdünnter Säure und dann mit Wasser vollständig aus, trocknet das Filtrum sorgfältig, nimmt dann den Inhalt desselben vorsichtig mit einem Spatel und zuletzt mit der Fahne einer Feder ab, und kocht ihn in einem silbernen Schälchen mit Aetzkalilauge, welche nicht allein die Kieselerde, sondern auch die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesene Kohle, so viel davon nicht als Gas fortgegangen, oder von der sauern Auflösung aufgenommen worden ist, auflöst. Dann wird die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht. Man süfst vollständig mit Wasser, dann mit Salzsäure und dann wieder mit Wasser aus, trocknet das Filtrum zuerst an der Luft, dann in einem tarirten Platintiegel bei 140 bis 150° C. Durch Abzug des Gewichtes des Filtrums erhält man das Gewicht des Graphits, welcher beim Verbrennen nur Asche vom Filtrum zurücklässt. —

5) Vergleichender Ueberblick über die chemische Constitution des Stabeisens, Stahls und Roheisens.

Wenn Stabeisen und Stahl aus dem weifsglühenden, und Roheisen aus dem geschmolzenen Zustande durch eine langsame Abkühlung in den starren, erkalteten Zustand übergehen, so verbindet sich der in ihnen enthaltene Kohlenstoff mit einem Theile des Eisens zu Eisen-Polycarburet, welches, in Gestalt von graphitähnlichen Blättchen, von der übrigen Masse des Eisens mechanisch umschlossen wird. Dass letztere ganz kohlefrei sey, ist wohl kaum mit Grund anzunehmen, da dergleichen Ausscheidungen niemals vollkommen scharf vor sich gehen; sie wird also vielmehr als ein Eisen betrachtet werden müssen, in welchem man sich entweder einen geringen Theil des Polycarburets aufgelöst denken, oder welches man auch als ein Subcarburet betrachten kann. Nur die vorhandene Menge des ausgeschiedenen Polycarburets ist es, welche den hauptsächlichsten Unterschied zwischen langsam erkaltetem Stabeisen und weichem, ungehärtetem Stahl ausmacht; beim grauen Roheisen treten aber noch die ausgeschiedenen Graphitblättchen und die verunreinigenden Nebenbestandtheile (Silicium, Phosphor, Schwefel u. s. w.) hinzu. Ein sehr mit Kohlenstoff überladener, dem grauen Roheisen schon nahe stehender Stahl kann mitunter auch schon Graphitblättchen, wiewohl nur sehr wenige, enthalten.

Das Polycarburet des Eisens, dessen Vorhandenseyn zuerst von Karsten nachgewiesen wurde, hat bisher noch nicht in völliger Reinheit isolirt werden können. Es gleicht im Ansehen dem Graphite, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass es vom Magnete gezogen wird. Karsten erhielt durch Verbrennung des Polycarburets einen, bei verschiedenen Versuchen zwischen 82 und 94 Procent schwankenden Rückstand an Eisenoxyd. Nimmt man hieraus das Mittel, so ergiebt sich, dass diese Verbindung etwa aus 60 Procent Eisen

und 40 Procent Kohlenstoff bestehen mag, also als ein $Fe\ C_3$ betrachtet werden kann.

Wird Stabeisen oder Stahl, bis zum Weifsglühen erhitzt, oder Roheisen bei hoher Temperatur geschmolzen, und versetzt man dieselben darauf plötzlich in den Zustand der Erkaltung, so findet das Polycarburet keine Zeit zu seiner Bildung, eine gröfsere Menge Eisen bleibt mit dem Kohlenstoff verbunden, und es entsteht $Fe_4\ C$. Diese Verbindung sehen wir im Spiegeleisen fast rein ausgebildet. Im gewöhnlichen weifsen Roheisen enthält dieselbe eine gröfsere oder geringere Menge kohlenstofffreies Eisen aufgelöst. Der gehärtete Stahl ist weifses Roheisen (natürlich ohne dessen Verunreinigungen), gemengt mit Stabeisen, und das plötzlich abgekühlte Stabeisen enthält nur so geringe Mengen weifsen Roheisens aufgelöst oder mechanisch eingeschlossen, dass dadurch nur geringe Abweichungen von den Eigenschaften des langsam erkalteten Stabeisens bewirkt werden können.

Sowohl die aus dem Eisen-Polycarburete, $Fe\ C_3$ (?), als aus dem Carburete, $Fe_4\ C$, durch Einwirkung von Säuren abgeschiedene Kohle ist niemals reiner Kohlenstoff, sondern ein dem vegetabilischen Moder (s. d.) ganz ähnlicher Körper. Es scheint, dass der in äufserst fein vertheilter Substanz, gewissermafsen atomweise abgeschiedene Kohlenstoff, sogleich Verbindungen, namentlich mit Wasserstoff und Sauerstoff, eingeht. — Das unter Auflösbarkeit des Stabeisens, Stahls und Roheisens angegebene Verhalten dieser Eisengattungen gegen Säuren findet, durch das Vorhandenseyn einer der beiden Verbindungen FeC_3 oder $Fe_4\ C$ seine Erklärung. *Th. S.*

Eisen. Gewinnung. — Das chemisch reine Eisen ist kein Gegenstand der Darstellung im Grofsen, theils weil dessen Eigenschaften wenig zu einer solchen Gewinnung auffordern, theils auch, weil es bedeutende Schwierigkeiten haben würde, kohlefreies Eisen in einigermafsen beträchtlichen Quantitäten zu schmelzen. Auf welche Art dessen Darstellung im Kleinen bewerkstelligt werden kann, ist bereits (unter: Eisen, Eigenschaften) angeführt worden. Die Methoden der Roheisen-, Stabeisen- und Stahl-Gewinnung findet man in dem Folgenden beschrieben. Da das Roheisen fast stets als Material für die Stabeisen-Fabrication, und das Stabeisen wieder meist als Material für die Stahl-Bereitung dient, so ist es am natürlichsten, dass die Gewinnung des Roheisens bei dieser Beschreibung den Anfang macht.

1) Roheisen.

Alle zur hüttenmännischen Gewinnung des Eisens angewendeten Erze sind entweder Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, des Eisenoxyds mit Wasser oder des Eisenoxyduls mit Kohlensäure. Die Darstellung des Roheisens aus den Eisenerzen geschieht daher durch einen einfachen reducirenden Schmelzprocess, bei welchem es hauptsächlich darauf ankommt, dass das reducirte Eisen sich mit einer hinreichenden Menge Kohlenstoff verbindet, um dadurch eine, in mehrfacher Hinsicht Vortheil gewährende Leichtflüssigkeit zu erlangen, welche sowohl dem Stahle als dem Stabeisen abgeht. Das Roheisen hat einen Kohlengehalt von etwa 3,20 bis 5,75, der Stahl von 0,90 bis 1,90 und das Stabeisen von 0,25 bis 0,50 Procent: das erste schmilzt bei ungefähr 1600° C., der Stahl durchschnittlich bei 1800° C. und das Stabeisen bei circa

Digitized by Google

2000 C. Wollte man also ein, hinsichtlich seines Kohlengehaltes, dem Stahle oder gar dem Stabeisen nahe stehendes Roheisen, in geschmolzenem Zustande, aus den Erzen gewinnen, so würde dies, abgesehen von mancherlei Schwierigkeiten anderer Art, bedeutend höhere Temperaturgrade erfordern, als es bei der Ausbringung des gewöhnlich kohlenstoffreichen Roheisens der Fall ist. Uebrigens würde ein solches kohlenstoffarmes Roheisen doch nur in den seltensten Fällen annähernd die guten Eigenschaften des Stabeisens oder Stahls besitzen, indem die Eisenerze nur ausnahmsweise so rein vorkommen, dass das aus ihnen reducirte Eisen in dem hierzu erforderlichen Grade frei von schädlichen Beimischungen wäre. — Aufser der Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff werden bei diesem Reductionsprocesse noch zwei andere wichtige Anforderungen gemacht, nämlich ein möglichst geringer Eisenverlust (durch Verschlackung) und die Fortschaffung der gröfstmöglichsten Menge schädlicher Stoffe, wie besonders Schwefel und Phosphor, welche theils in den Erzen, theils aber auch in dem zur Schmelzung angewendeten Brennmateriale enthalten seyn können. Um diesen drei Hauptforderungen zu genügen, ist es nicht hinreichend, die mit Kohle oder anderem Brennmateriale gemengten Eisenerze sogleich der reducirenden Schmelzung in einem dazu construirten Ofen zu unterwerfen, sondern es werden einerseits Vorarbeiten mit den Erzen erfordert, ehe sie in den zur Reduction bestimmten Ofen kommen, andererseits aber auch Mafsregeln während der reducirenden Schmelzung selbst.

Zu den Vorarbeiten, denen die Eisenerze unterworfen werden müssen, gehören besonders: 1) Verwitterung, 2) Röstung und 3) Zerkleinerung. — Unter Verwitterung versteht man die Veränderungen, welche die Erze erleiden, wenn sie während längerer Zeit dem Einflusse der Witterung ausgesetzt werden. Dieser Einfluss, der hauptsächlich in einer höheren Oxydirung besteht, kann sich natürlich nicht bei allen Eisenerzen in gleichem Grade oder überhaupt geltend machen. Eisenglanz und Rotheisenstein werden sich durch Einwirkung der Luft nicht höher oxydiren können, da beide schon aus Eisenoxyd bestehen, und ein Gleiches wird der Fall seyn mit Brauneisenstein (reines Eisenoxydhydrat) und Raseneisenstein (unreines Eisenoxydhydrat). Magneteisenstein ist zwar einer solchen höheren Oxydirung fähig, da er aber fast stets in sehr dichten Massen vorkommt, so wird dieselbe, selbst nach Verlauf von Jahren, meist nur sehr oberflächlich und unvollkommen eintreten können. Die einzigen Eisenerze, bei welchen eine schnellere und vollständigere Verwitterung eintritt, sind diejenigen, welche kohlensaures Eisenoxydul als Hauptbestandtheil enthalten, also Spatheisenstein und damit verwandte Erze (Sphärosiderite). Das Eisenoxydul derselben oxydirt sich zu Eisenoxyd, die Kohlensäure entweicht und es entsteht zuletzt Eisenoxydhydrat. Der Zweck der Verwitterung ist aber keineswegs die höhere Oxydation selbst, sondern nur die Folge derselben, nämlich eine dadurch entstehende Auflockerung, Porosität der Erzmasse. Wie diese durch Hinzutreten des Sauerstoffs, gewissermafsen durch ein Rosten des Erzes hervorgebracht wird, ist leicht einzusehen; welche Vortheile sie gewährt, soll weiter unten auseinandergesetzt werden.

Aufser der Auflockerung hat das Verwittern noch eine gute Wirkung anderer Art auf die Beschaffenheit der Erze; eingesprengte

Digitized by Google

Schwefelmetalle, wie besonders Schwefelkies und Magnetkies, werden hierbei zersetzt und die entstandenen schwefelsauren Salze gröfstentheils durch den Regen weggeführt. Ein schädlicher Phosphor- oder Arsenikgehalt wird jedoch auf solche Weise nur wenig oder gar nicht vermindert. — Das Rösten der Eisenerze besteht in einem Glühen derselben bei Luftzutritt. Dieser Process übt dieselben Vortheile wie die Verwitterung aus, aber in einem bei weitem schnelleren und höheren Grade. Es können also ökonomische Gründe seyn, welche der letzteren vor dem ersten zuweilen den Vorzug geben. Durch das Rösten werden sogar harte Eisenglanze und Rotheisensteine mürbe, indem sie eine grofse Anzahl feiner Sprünge bekommen, eine Wirkung, welche bei jedem stark erhitzten und darauf schnell abgekühlten Steine eintritt, wenn derselbe auch durch die Erhitzung durchaus keine chemischen Veränderungen erleidet. Noch poröser als Eisenglanz und Rotheisenstein wird unter solchen Umständen Magneteisenstein werden, da bei diesem eine theilweise Oxydation jene Sprünge noch mehr auseinandertreibt und ihre Anzahl vermehrt. Bei den Eisenoxydhydrat-Erzen entweicht das Wasser und bei den Spatheisensteinen und Sphärosideriten die Kohlensäure, und lässt die Erzmassen in einem Zustande zwar sehr feiner, aber vollkommner, so zu sagen atomistischer Porosität zurück. Die Entfernung der schädlichen Bestandtheile geschieht durch das Rösten ebenfalls schneller und besser, als durch das Verwittern; von Schwefel und Arsenik wird ein grofser Theil oxydirt und verflüchtigt, nur der Phosphor, welcher meist schon als Säure vorhanden ist, widersteht sowohl dem einen als dem andern. In hohem Grade wird die Fortschaffung des Schwefels und Arseniks befördert, wenn man sich beim Rösten der Wasserdämpfe bedient, und diese, wie Nordenskjöld gezeigt hat, in gewisser Quantität durch die glühende Erzmasse streichen lässt. Die schon gebildeten schwefelsauren und arseniksauren Salze werden hierdurch wieder reducirt, und es entweicht Schwefelwasserstoff und Arsenikwasserstoff, welche zu schwefliger Säure, arseniger Säure und Wasser verbrennen. Jene Porosität nun, welche die Eisenerze theilweise durch Verwitterung, in noch höherem Grade aber durch Rösten erlangen, trägt wesentlich dazu bei, dass zwei von jenen drei Hauptanforderungen erfüllt werden können, nämlich: 1) eine vollständige Reduction beim späteren Schmelzen, und 2) die erforderliche Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff während dieses Processes. Da die Reduction der Eisenerze, wie später näher auseinandergesetzt werden soll, nicht durch die unmittelbare Berührung derselben mit fester Kohle, sondern nur durch die Einwirkung der reducirenden Gasarten (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff) geschieht, so ist hierzu also ein vollkommen poröser Zustand erforderlich, welcher diesen Gasarten auch den Zugang in's Innere der Erzstücke gestattet. Sobald Erztheile, welche noch oxydirtes Eisen enthalten, aus den weniger heifsen Theilen des Schachtofens, in welchem aber die Reduction schon beendet werden soll, in den eigentlichen Schmelzraum eintreten, so wird nur ihr reducirter Theil schmelzen, der andere aber der Verschlackung ausgesetzt werden. Die Reduction der Erze muss aber nicht nur schon stattgefunden haben, ehe die Erze aus dem Reductionsraume in den Schmelzraum eintreten, sondern sie muss auch schon zeitig genug geschehen seyn, damit das reducirte, aber noch nicht geschmolzene Eisen, auf seinem Wege zum Schmelzraume, Zeit genug hatte, sich mit

Kohlenstoff zu sättigen. Es ist nämlich mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das Eisen, wenn es erst einmal zur Schmelzung gelangt ist, nicht mehr so viel Gelegenheit hat, Kohlenstoff aufzunehmen, als in einem stark glühenden, erweichten Zustande, wie er der Schmelzung vorausgeht. Dass eine solche beschleunigte Reduction ebenfalls durch die Porosität der Erzmasse befördert wird, bedarf, nach dem Gesagten, keiner weiteren Erörterung. Aber noch auf eine andere Art wirkt die vorhergegangene Röstung der Eisenerze auf eine Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff hin. Es ist schon erwähnt worden, dass eine hohe Temperatur hierbei von grofser Wichtigkeit ist. Durch das Rösten wird nun eine zum Theil sehr bedeutende Menge von flüchtigen Bestandtheilen (hygroskopisches und chemisch gebundenes Wasser, Kohlensäure u. s. w.) aus den Erzen entfernt, welche, wenn ihre Verflüchtigung erst in dem Hohofen selbst geschähe, die Temperatur im Innern des Schachtraumes unfehlbar sehr deprimiren würde, da alle diese Gase, ganz besonders aber die Wasserdämpfe, eine beträchtliche Quantität Wärme binden und aus dem Ofen entführen müssten.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Röstung der Eisenerze, welche, namentlich bei einigen derselben, leicht als ein ziemlich unwesentlicher Process erscheinen könnte, einen grofsen Einfluss auf den Ausfall der nachfolgenden reducirenden Schmelzung ausübt, indem sie zur Erfüllung der drei Hauptforderungen beim Ausbringen des Roheisens, Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff, vollständige Reduction und möglichste Fortschaffung der schädlichen Beimengungen, wesentlich beiträgt. Die Verwitterung der Erze bewirkt ein Gleiches, aber in weit mehr Zeit erforderndem und schwächerem Grade. Zuweilen pflegt man die Erze nach dem Rösten dem Verwittern auszusetzen. Ihre Porosität wird sicher dadurch vermehrt und die Quantität der schädlichen Beimengungen vielleicht noch vermindert, aber dieselben nehmen hierbei viel hygroskopisches Wasser auf, welches eigentlich durch nochmaliges Erhitzen wieder weggeschafft werden müsste, ehe sie in den Schmelzofen kommen. — Sowohl durch Röstung als Verwitterung wird der letzte vorbereitende Process, die Zerkleinerung der Eisenerze, sehr erleichtert. Es ist klar, dass man nicht Erzstücke von Cubikfufs- und von Cubikzoll-Gröfse mit gleichem Erfolge der Reduction und Schmelzung wird aussetzen können. Selbst bei einer vollkommnen Porosität solcher Stücke wird die Reduction und Schmelzung der kleinen doch weit eher vollbracht seyn, als die der grofsen. Mit der Kleinheit hat es aber hierbei auch seine Grenze. Pulverförmiges oder gar staubfeines Erz wird in dem Schachte des Schmelzofens so dicht aufeinander liegen, und den Gasarten nur eine so unvollkommne Circulation gestatten, dass dadurch ein in mehrfacher Hinsicht schlechter Schmelzgang entstehen muss. Eine Gröfse der Erzstücke von 1 bis 4 Cubikzoll ist im Allgemeinen das Richtige. Die leicht reducirbaren Erze (s. Eisenerze) können in gröfseren, die schwer reducirbaren dagegen müssen in kleineren Stücken angewendet werden. Auch die Zerkleinerung trägt also zu einer schnelleren Reduction, und mithin sowohl zu einer späteren Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff, als auch zu einer vollständigen Reduction der Erze bei.

Die Mafsregeln der reducirenden Schmelzung sind sehr mannichfacher Art, aber alle laufen darauf hinaus, einer oder mehreren der drei Hauptforderungen zu genügen. Es sind hauptsächlich

Digitized by Google

folgende: 1) eine besondere Ofenconstruction, 2) Gattirung der Erze, 3) Wahl der Zuschläge zu denselben, 4) zweckmäfsige Art und Menge des Brennmaterials, 5) gewisse Menge und Pressung der Gebläseluft, 6) Trockenheit der Ofenwände, der Beschickung und der Gebläseluft, 7) Temperatur des eingeblasenen Windes.

Bei der zweckmäfsigen Construction eines Schmelzofens zur Roheisen-Erzeugung, muss natürlicher Weise vor Allem die Idee zu Grunde liegen, dass die Erze, ehe sie an die heifseste Stelle des Ofens, in den eigentlichen Schmelzraum, gelangen, eine hinreichende Zeit den Einwirkungen der reducirenden und kohlenden (Kohlenstoff an das Eisen abtretenden) Gasarten ausgesetzt gewesen sind. Diese Idee kann nicht einfacher realisirt werden, als durch einen cylinderförmigen Schachtraum, in welchem die mit dem Brennmateriale gemengten Erze übereinandergeschichtet liegen, und vermittelst der am Fufse des cylinderförmigen Raumes einströmenden Gebläseluft von unten auf erhitzt werden. Der Schmelzraum wird alsdann in der Nähe des Ortes, wo die Luft einströmt, entstehen, und die ganze Beschickungssäule wird in dem Mafse von oben nach unten nachrücken müssen, als die reducirten Erze schmelzen und das Brennmaterial vor dem Gebläse verbrennt. Eine solche Ofenconstruction würde jedoch wesentliche Mängel haben und sogar gegen alle drei Hauptforderungen verstofsen. Vorausgesetzt selbst, man hätte dafür gesorgt, dass die Beschickungssäule nicht bis in den Raum, wo sich das geschmolzene Roheisen ansammeln soll, niederdrückte, indem man letzterem einen Abfluss verschaffte, und es durch eine besondere Vorrichtung vor dem zu zeitigen Erstarren schützte, so würde das erzeugte Eisen sicherlich nicht mit Kohle gesättigt seyn, es würde bei weitem keine vollständige Reduction geschehen und die Schmelzung würde sehr bald in Unordnung, ja vielleicht in Stillstand gerathen. Dicht über dem Schmelzraume nämlich ist der Ort, wo das schon reducirte Eisen den gröfsten Theil seines Kohlenstoffgehaltes aufnehmen soll, und etwas höher liegt die Stelle, wo alle Reduction beendet seyn muss. An diesen beiden Orten muss man die reducirten Erze also vorzugsweise längere Zeit aufzuhalten suchen, damit sowohl die Reduction vollständig als die Sättigung mit Kohle in möglichst hohem Grade erreicht werde; hier muss also der Schachtraum eine gröfsere Weite haben, als an irgend einer anderen Stelle. Dies ist aber noch nicht genug. Um zu verhindern, dass von den reducirten Erzen ein gröfseres Quantum vor das Gebläse rückt, als in der heifsen Zone desselben zu schmelzen vermag, muss der Schacht unterhalb dieses erweiterten Raumes zusammengezogen, gleichsam mit einem Halse versehen seyn. Diese Verengung des Schachtes an seinem unteren Ende wird alsdann zugleich den Vortheil gewähren, dass man dicht unter dem Gebläse einen Sammlungsraum für das geschmolzene Roheisen anbringen kann, indem man nun nicht mehr das Hineinrücken der noch ungeschmolzenen Beschickungssäule in das flüssige Metall zu befürchten braucht. Die Temperatur des dicht darüber liegenden Schmelzraumes wird jetzt das geschmolzene Roheisen vor dem Erstarren beschützen, ohne dass man eine besondere Vorrichtung dazu nöthig hätte. — In einem Ofen von der zuletzt skizzirten Construction, einem sogenannten Hohofen, werden bei der Verschmelzung der Eisenerze folgende Processe vor sich gehen. Am oberen Theile seines Schachtraumes wird die Temperatur

Digitized by Google

am wenigsten hoch, aber doch hoch genug seyn, um die Beschickung (Erze, Brennmaterial und Zuschläge) von jeder Spur Feuchtigkeit zu befreien, deren Anwesenheit sich trotz aller Vorsicht nicht ganz vermeiden liefs. Je weiter die Beschickung in den sich allmälig erweiternden Schachtraum hinabrückt, desto mehr wird sie erhitzt, und noch ehe sich die Temperatur so steigert, dass die Reduction ihren Anfang nimmt, wird vielleicht noch ein Theil der flüchtigen schädlichen Beimengungen, wie Schwefel und Arsenik, fortgeschafft, welche die Röstung nicht zu entfernen vermochte. Die durch Verbrennung des Brennmaterials gebildeten reducirenden Gasarten, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff gelangen in dem mittleren Raume des Ofenschachtes zur Wirkung, indem sie in die Poren des hinreichend erhitzten Erzes eindringen und dasselbe zu metallischem Eisen umändern, welches nun auf seinem weiteren Wege zum Schmelzraume nach und nach zu kohlehaltigem Eisen cementirt wird. Fängt dieses Eisen an tropfbar flüssig zu werden, so haben die einzelnen Tropfen noch Schwierigkeiten zu überwinden, ehe sie in den unterhalb des Gebläses befindlichen Sammlungsraum für das geschmolzene Metall gelangen. Während dieser Zeit wird, vorausgesetzt, dass der erforderliche Hitzgrad vorhanden ist, die Sättigung der flüssigen Eisen-Partikel mit Kohlenstoff auf das Maximum gebracht, indem sowohl Kohlenoxydgas Kohle an dieselben abtritt, als auch die unmittelbare Berührung mit weifsglühender Kohle darauf hinwirkt. Kohlenwasserstoff kann dagegen im Schmelzraume oder auch dicht über demselben nichts zur Kohlung des Eisens beitragen, da er an diesen Stellen nicht vorhanden ist (s. Gichtgase). — Man wird jetzt einsehen, wie nothwendig es ist, dass die Beschickung so wenig feucht, wie möglich, in den Ofen gebracht wird. Dass die oberen Theile des Ofens dadurch abgekühlt werden müssen, ist von selber klar; aber diese Abkühlung wird, bei steter Auffüllung neuer Beschickung, sich nach und nach bis in die tiefer liegenden Theile des Schachtes, ja sogar bis in den Schmelzraum verpflanzen.

Unter Gattirung versteht man das Vermengen mehrerer Erzsorten. Es geschieht dies theils um einen richtigen mittleren Eisengehalt (hiervon weiter unten) des ganzen zu verschmelzenden Erzquantums zu Wege zu bringen, theils um Erzsorten, welche vorzugsweise schädliche Bestandtheile enthalten, zweckmäfsig zu vertheilen, theils endlich um einen guten Schmelzgang zu befördern. Letzteres geschieht auf folgende Art: Die zur Verschmelzung gelangenden Erze sind begreiflicher Weise nie ganz frei von eingemengten Gebirgsarten. Trifft es sich nun auf Eisenhüttenwerken, dass man Erzsorten hat, welche von verschiedenen Gebirgsarten begleitet werden, so wird man natürlich, wenn keine anderen, wichtigeren Gründe dagegen sprechen, stets solche mit einander zu gattiren suchen, welche eine gute leichtflüssige Schlacke durch ihr Zusammenschmelzen geben. Das Nähere der Schlackenbildung in dem Folgenden.

Die Zuschläge sind mineralische Substanzen, welche man beim Schmelzen der Erze zusetzt, um einerseits gewisse schädliche Beimengungen zu absorbiren und andererseits die Schlackenbildung zu befördern oder überhaupt möglich zu machen. Der gewöhnlichste und zweckmäfsigste Zuschlag ist Kalk, in der Regel als kohlensaurer Kalk, Kalkstein, angewendet. Er gewährt zugleich den Vortheil, dass ein Theil, obwohl vielleicht nur ein geringer, der in der Beschickung vor-

Digitized by Google

handenen Phosphorsäure absorbirt wird. Einen wesentlicheren Einfluss hat aber der Kalk auf die Entfernung des Schwefels, welcher besonders als Schwefelcalcium in die Schlacke zu gehen scheint. — Es ist bei der vorliegenden theoretischen Uebersicht des Roheisen-Schmelzprocesses bis jetzt, der Einfachheit wegen, angenommen worden, als könnte Roheisen durch Schmelzung eines nur aus reinen Eisenerzen und Brennmaterial bestehenden Gemenges erzeugt werden. Eine nähere Betrachtung wird zeigen, dass dies nicht möglich ist. Der Gang der verschiedenartigen Processe in dem oberen und mittleren Theile des Ofenschachtes, würde zwar ganz so stattfinden, wie angegeben; in dem unteren Theile des Schachtraumes aber, und namentlich in der Nähe des Ortes, wo die Gebläseluft einströmt, würde diesem guten Gange wieder entgegen gearbeitet werden. Das geschmolzene und noch nicht ganz mit Kohlenstoff gesättigte Eisen müsste hier mitten durch den heftigsten Strom des eingeblasenen Windes passiren, ohne ein Schutzmittel zu haben, welches sowohl Eisen als Kohlenstoff gegen die Verbrennung sicherte. Im günstigsten Falle würde man also, den Eisenverbrand nicht zu rechnen, ein sehr kohlenstoffarmes Roheisen im unteren Sammlungsraume erhalten. Das hier befindliche flüssige Metall würde aber noch nicht vor weiterem Kohlenstoffverluste beschützt seyn, indem die Gebläseluft freien Zutritt zu seiner Oberfläche hätte. Es kommt also darauf an, diesen beiden wesentlichen Uebelständen vorzubeugen. Dies geschieht durch die Schlacke, d. h. einem hinreichend leichtflüssigen Silicate von Erden und Metalloxyden, welches sich neben dem reducirten Eisen aus den Bestandtheilen des Schmelzgemenges (der Beschickung) bildet, die einzelnen Roheisentropfen bei ihrem Durchgange durch den Gebläsestrom begleitet und dadurch weniger der Oxydation blofsstellt, so wie auch eine flüssige Schicht auf dem im Sammlungsraume befindlichen Roheisen bildet, wodurch dieses ebenfalls der Entkohlung und Verbrennung entzogen wird. Da die Eisenerze, in dem Zustande, wie sie zur Schmelzung kommen, fast niemals frei von begleitenden Gebirgsarten oder eingemengten Erdtheilen sind, so liefern diese Beimengungen schon ein mehr oder weniger gutes Schlackenmaterial. Durch eine zweckmäfsige Gattirung kann dies oft sehr verbessert werden. Werden quarzreiche Erze mit kalkreichen in dem richtigen Verhältnisse zusammengeschmolzen, so wird eine gute Schlacke erzeugt werden. Sehr häufig reicht die Gattirung aber nicht aus, indem es den Erzen an einem oder dem andern Bestandtheile fehlt, welcher sich mit den schon vorhandenen bei der Schmelzung leicht verschlackt; in diesem Falle muss das Fehlende den Erzen zugesetzt, oder, wie der praktische Ausdruck dafür lautet, zugeschlagen werden. Das ist also der zweite wichtige Grund für den Gebrauch der Zuschläge. Ihre Menge und ihre Art richtet sich natürlicher Weise durchaus nach der Beschaffenheit der Erze, und kann, für den entsprechenden Fall, sowohl durch Proben im Kleinen (in Schmelztiegeln), als durch Proben im Grofsen (im Hohofen selbst) ermittelt werden. Als Anhalten hierbei dient die Erfahrung, dass in allen Hohofenschlacken von einem guten Schmelzgange, der Sauerstoffgehalt der Kieselerde durchschnittlich etwa 1½mal so grofs ist, als der der Basen. Entweder nähern sich nämlich diese Schlacken den Singulo- oder den Bi-Silicaten[1]).

[1]) Mit den Namen Sub-, Singulo-, Bi- und Tri-Silicat bezeichnet der Hütten-

Das zu der Reduction der Eisenerze angewendete Brennmaterial ist bisher nicht näher bezeichnet worden. Es wird so gewählt werden müssen, dass es 1) den erforderlichen Hitzgrad bei der Verbrennung erzeugt, 2) eine gute Reduction der Erze und Kohlung des Eisens bewirkt, und 3) keine schädlichen Bestandtheile in den Ofen bringt. Ferner muss es auch noch eine gewisse Festigkeit besitzen, damit es, namentlich in den unteren Theilen des Ofenschachtes, nicht von der Last der darauf ruhenden Beschickung zu Staub gedrückt werde, was eine unregelmäfsige Circulation der reducirenden Gase und andere Uebelstände zur Folge haben könnte. Diesen Anforderungen genügen nur zwei Brennmaterialien, nämlich Holzkohle und verkohlte Steinkohle (Koak). Anthracit ist im Ganzen zu selten, als dass er bei dieser allgemeinen Bestimmung in Betracht käme. Man hat vielfach versucht, Holz im unverkohlten oder halbverkohlten Zustande anzuwenden, aber nie mit vollkommen glücklichem Erfolge. Bei der Verkohlung oder der Fortsetzung der schon halb zu Ende gebrachten, denen letztere Brennmaterialien im Ofenschachte unterworfen sind, werden zu viel Gasarten entwickelt, welche Wärme binden und sie der Beschickung entziehen, als dass der erforderliche hohe Hitzgrad erreicht werden könnte. Wenn man sich auf einzelnen Eisenhüttenwerken eines Gemenges von Holzkohlen und halb verkohltem oder gar nicht verkohltem Holze mit anscheinendem Erfolge bedient, so beweist das nur, dass ein bis zu einem gewissen Grade verschlechterter Schmelzgang unter gewissen Verhältnissen pecuniäre Vortheile gewähren kann. Die sehr kohlenstoffreichen Steinkohlen erlauben es weit eher, dass man sie in unverkohltem Zustande anwendet, und es würde letzteres auch gewifs öfter geschehen als es der Fall ist, wenn man mit der Verkoakung derselben nicht noch einen anderen Zweck verbände als den, bei der Schmelzung eine möglichst hohe Temperatur zu erreichen. Die meisten Steinkohlen enthalten nämlich, in Folge ihres geologischen Bildungsprocesses, mehr oder weniger Schwefelkies eingesprengt, dessen Schwefel bei einer guten Verkoakung fast gänzlich entfernt wird. Enthalten dieselben dagegen, wie es auch mitunter vorkommt, eingesprengten Gyps in beträchtlicher Menge, so bleiben solche Steinkohlen auch nach der Verkoakung schlecht. Auf einem deutschen Eisenwerke hat man dadurch aus gypshaltigen Steinkohlen gute Koaks zu gewinnen gesucht, dass man Steinkohlenklein vermittelst des von einer Dampfmaschine kommenden warmen Wassers auslaugte, und es nachher der Verkoakung unterwarf. Hierzu ist es aber unumgänglich erforderlich, dass die Steinkohlen sogenannte Backkohlen sind, nämlich solche, welche bei einer höheren Temperatur, wie sie zur Verkoakung nöthig ist, weich werden und an einander backen. — Verkohlter Torf und verkohlte Braunkohlen haben niemals die gehörige Festigkeit, welche, wie schon erwähnt, die zum Hohofenbetriebe brauchbaren Brennmaterialien haben müssen. Ersterer würde aufserdem wegen des fast stets hohen Phosphorgehaltes seiner Asche nicht anwendbar seyn. — Was

---

mann, abweichend von der chemischen und mineralogischen Nomenclatur, Silicate, in denen der Sauerstoff der Kieselerde die Hälfte, das Gleiche, Doppelte und Dreifache des Sauerstoffs der Basen ausmacht. Dem Chemiker oder Mineralogen ist also das Singulo-Silicat ein Drittel-Silicat, und das Tri-Silicat eine neutrale Verbindung.

Digitized by Google

nun die Menge des Brennmaterials betrifft, welche zu einem gewissen Erzquantum gesetzt werden muss, um damit schon öfter angedeutete Zwecke zu erreichen, so ist dieses theils von der Beschaffenheit des Brennmaterials selbst, theils von der der Erze abhängig. Je ärmer, je leichter reducirbar und schmelzbar (mit Bezug auf die Schlacke) die letzteren sind, desto weniger Brennmaterial, und, je mehr der umgekehrte Fall stattfindet, eine desto gröfsere Menge wird zur Roheisengewinnung erforderlich seyn. Aehnliche Verhältnisse finden beim Brennmateriale selbst statt. Da der Hitzeffect der Koaks nach ihrem Aschengehalte und sonstigem Zustande verschieden ausfallen kann, so sind Vergleiche in dieser Hinsicht zwischen Holzkohlen und Koaks sehr unsicher; und diese Unsicherheit wird noch dadurch vermehrt, dass auch der Brenneffect der verschiedenen Holzkohlen sehr variabel seyn kann. Die jedesmalige Erfahrung ist bei allen diesen Verhältnissen die einzige sichere Leiterin.

Dass eine gewisse Menge der Gebläseluft erfordert wird, um eine lebhafte Verbrennung des Brennmaterials im Schachte des Hohofens zu erhalten und dadurch eine hohe Temperatur zu erzeugen, bedarf kaum einer weiteren Auseinandersetzung. Sollen viele Kohlen zugleich brennen, so gehört viel Luft dazu. Weniger leicht dürfte es aber eingesehen werden, warum der eingeblasene Luftstrom eine gewisse Pressung haben muss. Man sollte meinen, dass durch eine bestimmte Quantität Sauerstoff, wenn sie mit Kohle verbrennt, stets dieselbe Wärmemenge erzeugt werden müsste. Dies ist auch mathematisch genau der Fall. Also, könnte man weiter schliefsen, muss es ganz gleich seyn, ob die für einen Hohofen erforderliche Windmenge durch eine ganz kleine oder sehr grofse Oeffnung in den Schachtraum strömt. Dies wäre aber sehr falsch. In beiden Fällen wird allerdings, bei in gleichen Zeiten eingeblasenen gleichen Luftmengen, das erzeugte Wärme-Quantum dasselbe seyn, aber nicht der Wärme-Grad. Es ist klar, dass in einem Raume von gegebener Gröfse die Temperatur desto höher steigen muss, je mehr Kohlenpartikel auf einmal in demselben verbrennen. Ist ein solcher Raum mit gröfseren, unregelmäfsig über einander liegenden Kohlenstücken gefüllt, so wird seine Temperatur von der Gröfse der brennenden Oberfläche der Kohlen abhängig seyn. Bei einem Luftstrome von sehr geringer Pressung werden auch in der That nur die Oberflächen, d. h. die an der äufsersten Peripherie befindlichen Partikel der Kohlenstücke verbrennen; anders wird es sich hiermit aber bei einem stark gepressten Winde verhalten. Derselbe wird nicht nur auf diese Oberfläche einwirken, er wird sich mit Gewalt einen Weg in die porösen Kohlen bahnen und in denselben eine Verbrennung erzwingen. Es werden also, bei sonst gleichen Umständen, in einem mit stark gepressten Winde gespeisten Schmelzraume mehr Kohlenpartikel auf einmal zur Verbrennung gelangen, als in einem mit schwach gepresstem Winde versehenen, und folglich wird der erzeugte Wärme-Grad in ersterem Falle gröfser seyn als im zweiten. Um einen solchen Wärme-Grad handelt es sich aber bei der Roheisen-Erzeugung gar sehr. Wenn auch bei schwachem Winde keine Wärme verloren geht, sondern nur auf einen gröfseren Raum vertheilt wird, so ist damit nicht viel gewonnen, wenn man nicht im Stande ist eine Temperatur zu erreichen, bei welcher Kohlung und Schmelzung des Eisens am besten von Statten gehen.

— Aus der gegebenen Erklärung wird man leicht abstrahiren können, warum die dichten Koaks einen stärker gepressten Wind verlangen, als die porösen Holzkohlen.

Dass die Trockenheit der Ofenwände, der Beschickung und der Gebläseluft unerlässliche Bedingungen zur Erreichung eines hohen Hitzgrades und der davon abhängigen Kohlung des Eisens sind, geht aus dem starken Wärme-Absorptions-Vermögen der Wasserdämpfe hervor.

Den Einfluss, welchen die Temperatur der Gebläseluft auf den Schmelzgang ausübt, auseinanderzusetzen, würde hier zu weit führen. Man sehe deshalb: Gebläseluft, erwärmte. Nur so viel möge erwähnt werden, dass die Anwendung einer bis gegen 200 oder 300° C. erhitzten Gebläseluft zwar manche Vortheile gewährt, namentlich eine Erhöhung der Temperatur im Schachtraume bewirkt, aber auch mit mancherlei Uebelständen verknüpft ist, wie z. B. mit der Erzeugung eines weniger reinen Roheisens, als bei kaltem Winde gewonnen werden kann. —

Nachdem auf diese Weise ein theoretischer Ueberblick über die hauptsächlichsten, zur Gewinnung des Roheisens erforderlichen Processe und Mafsregeln gegeben, und dabei stets angedeutet worden ist, dass man den Grund zu allen diesen Veranstaltungen in der Erfüllung jener 3 Hauptforderungen (Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff, vollständige Reduction und Entfernung der schädlichen Stoffe) zu suchen habe, wird die praktische Ausführung der hüttenmännischen Processe, deren Beschreibung nun folgen soll, hinreichend motivirt erscheinen. Dass die Erfahrung bei diesen Processen noch manche Regel ausfindig gemacht hat, wie sie sich bei einer Betrachtung *a priori* nicht so leicht ergiebt, ist vorauszusehen. Ferner wird aber auch hierbei ein bisher noch nicht gewürdigter, für die Praxis jedoch äufserst wichtiger Umstand beachtet werden müssen, nämlich die Oekonomie bei der Roheisenerzeugung. Käme es bei der Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen, oder überhaupt bei jedem metallurgischen Processe, nur darauf an, nach chemischen Principien zu handeln, so würden die zum Zwecke führenden Mittel oft weit leichter zu finden seyn, als es der Fall auf Hüttenwerken ist, deren Lage und sonstige Verhältnisse die Wahl solcher Mittel sehr beschränkt. Es lassen sich daher nicht einmal viele allgemein gültige ökonomische Regeln aufstellen, sondern in dieser Hinsicht werden die einzelnen Hüttenwerke meist an ihre eignen speciellen Erfahrungen gewiesen seyn.

Das Verwittern der Eisenerze ist ein sehr einfacher Process, welcher wenig Vorkehrungen nöthig macht. Es kommt bei demselben nur darauf an, dass die nicht zu hoch aufgeschichteten Erze sich an einem Orte befinden, woselbst sie abwechselnd den Sonnenstrahlen und dem Regen ausgesetzt sind. Von Zeit zu Zeit müssen die Erzhaufen gewendet, d. h. Erzstücke, welche zu unterst lagen, nach oben gebracht werden, und umgekehrt. Die Zeit, welche verstreichen muss, bis eine solche Verwitterung durchgreifende Folgen gehabt hat, ist sehr verschieden nach Beschaffenheit der Erze; sehr harte, wie Magneteisenstein, können jahrelang der Witterung ausgesetzt werden, ehe sie eine gewisse Mürbheit erlangen. Eisenglanz verändert sich fast gar nicht, Spatheisenstein, namentlich Sphärosiderit, am leichtesten. Bei solchen harten Erzen wie Eisenglanz und Magneteisenstein, bewirkt das Verwittern aber wenig-

stens die Zersetzung des vielleicht eingesprengten Schwefelkieses. In kürzerer Zeit als 1 Jahr pflegt kein Eisenerz, selbst unter den günstigsten Umständen, verwittert zu seyn.

Das Rösten der Eisenerze geschieht entweder in Haufen, Stadeln oder Oefen. — Bei der Röstung in Haufen wird der geebnete und nicht zu sehr der Feuchtigkeit ausgesetzte Boden zuerst mit einer Schicht von Holzscheiten oder grofsen Steinkohlenstücken bedeckt, auf welches Fundament abwechselnde Lagen von Erzstücken und Brennmaterial gelegt werden. Die gröfseren Erzstücke bringt man hierbei stets in der Nähe des Fundamentes an, und die kleineren in den oberen Theilen des Haufens, woselbst man auch kleineres Brennmaterial, wie Zweige, Tannenzapfen u. s. w. gebrauchen kann. Das Volum-Verhältniss zwischen Brennmaterial und Erz ist durchaus von dem Hitzgrade abhängig, welchen man, als am zweckmäfsigsten für die Beschaffenheit der Erze, hervorzubringen wünscht. Die Gröfse der Haufen ist willkürlich; bei gröfseren gebraucht man, wie leicht einzusehen, verhältnissmäfsig weniger Brennmaterial als bei kleineren. Nur darf die Höhe derselben ein gewisses Maximum nicht überschreiten, weil die oberen Erzschichten leicht eine zu starke Hitze erhalten, wodurch zusammengesinterte oder gar geschmolzene Massen entstehen können, welche bei der späteren Verschmelzung unfehlbar Eisenverlust nach sich ziehen müssen, indem einmal mit Kieselerde vereinigtes Eisenoxydul oder Eisenoxyd fast allen Einwirkungen der reducirenden Gase im Hohofen widersteht. Die Anzündung eines aufgeschichteten Rösthaufens geschieht an seinem Fundamente. Oft ist ein einmaliges Brennen oder Rösten der Erze auf diese Weise nicht ganz hinreichend. Die Rösthaufen werden deshalb auseinander geschaufelt und die nicht gehörig durchrösteten Stücke in einen neuen Haufen gebracht. — Unter Stadeln versteht man Rösthaufen, welche von drei, gewöhnlich den herrschenden Winden am meisten ausgesetzten Seiten mit Mauern eingefasst sind. Der zwischen diesen Mauern liegende Boden pflegt in der Regel mit Steinen gepflastert zu seyn. Das Aufschichten von Erz und Brennmaterial geschieht übrigens hier wie bei der Haufenröstung. Ist dasselbe vollbracht, so wird zuweilen auch die vierte, der Bequemlichkeit wegen bis dahin offene Seite mit einer Mauer aus lose aufeinander gesetzten Steinen geschlossen, in welcher man zugleich am Boden einige Zuglöcher anbringt. Dergleichen Oeffnungen, welche das Zuströmen der nothwendigen Luft möglich machen, können auch in den feststehenden Mauern angebracht werden. Oft pflegt man aber mehrere Stadeln so neben einander zu legen, dass einzelne der Mauern Scheidewände zwischen zwei Rösthaufen bilden. In diesen kann man dann natürlich, wenn das Rösten in mehreren neben einanderliegenden Stadeln zugleich geschieht, keine Zuglöcher anbringen. — Die Oefen, welcher man sich zum Rösten der Eisenerze bedient, sind sehr einfacher Construction; es sind schachtförmige Räume von starkem Mauerwerk umgeben. Die Form dieser Räume, obwohl sie meist alle höher als breit sind, ist sehr verschieden, je nach wirklich vorhandenen Gründen oder der Laune des Baumeisters. Es giebt deren parallelepipedische, cylinderförmige mit sphärischem und ellipsoidischen Horizontal-Durchschnitt, kegel- und eiförmige, und noch andere, welche aus einer Combination solcher Formen bestehen. Welche innere Gestalt diese Oefen nun auch haben mögen, so ist es eine Hauptsache, dass ihre Construction es möglich macht, dass das fertig geröstete Erz an dem unteren Theile des Ofens ausgezo-

Digitized by Google

gen, und ein frisches Erzquantum ohne Schwierigkeit oben nachgefüllt werden kann. Es müssen sich deshalb an der Sohle der Oefen sogenannte Zieh- oder Ausziehöffnungen befinden, durch welche ersteres von Zeit zu Zeit geschieht. Erleichtert wird diese Operation noch dadurch, wenn die Schachtsohle, von ihrem Mittelpunkte oder einer Mittellinie aus, abschüssig nach den Ziehöffnungen, von denen man am besten zwei anbringt, hinläuft. Das Brennmaterial, Holzkohlen, Steinkohlen, Holz u. s. w., wird entweder schichtweis, mit den Erzen abwechselnd, aufgegeben, oder man bringt besondere Feuerungsräume an, aus denen die Flamme in den Ofen schlägt. Sehr zweckmäfsig sind die schwedischen Röstöfen, welche auch in Norwegen fast allgemein eingeführt sind. Dieselben haben etwa folgende Construction. Der Schachtraum des Ofens hat an seinem untersten Theile die Form eines Cylinders oder die eines Parallelepipedums mit quadratischer Basis, an seinem oberen die eines abgestumpften Kegels, welcher mit der Abstumpfungsfläche nach oben gekehrt ist. Die Höhe des unteren Theiles verhält sich zu der des oberen wie 1 : 2; die absolute Höhe beider zusammen ist gegen 20 Fufs. Unten hat der abgestumpfte Kegel einen Durchmesser von 9 Fufs, oben von $4\frac{1}{2}$ Fufs. Der ganze Schachtraum ist von einem wenigstens $2\frac{2}{3}$ Fufs dicken Gemäuer umgeben. An zwei einander gegenüberliegenden Seiten desselben sind Ausziehöffnungen von 2 Fufs Höhe und erforderlicher Breite angebracht, nach welchen hin die Ofensohle sich mit einer Dossirung von $2\frac{1}{2}$—3 Zoll pro Fufs abdacht. Damit sowohl die Sohle als auch die Seitenwände der Ziehöffnungen nicht beim Ausziehen des gerösteten Erzes beschädigt werden, sind beide mit starken eisernen Platten belegt. Senkrecht durch die Axe, welche durch beide Ausziehöffnungen gelegt werden kann, läuft eine Feuerungsgasse quer durch den Ofen, welche oben mit mehreren, dicht aneinanderstofsenden, massiven Gusseisenstücken (den sogenannten Griseryg, Schweinerücken) bedeckt ist, die ein Dach bilden, welches gegen die Ausziehöffnungen hin einschliefst. Die Feuergasse liegt, unter dieser Bedachung, zwischen zwei senkrechten Mauern von etwa 10 Zoll Dicke, 4 Fufs Höhe und 10 Zoll Abstand von einander; ihre Höhe, zwischen Rost und Dach, beträgt $1\frac{1}{2}$ Fufs, ihre Breite beim Roste (also die Breite des Rostes selbst) 1 Fufs, und ihre oberste Breite dicht unter der Bedachung $1\frac{1}{2}$ Fufs. Der Aschenfall ist $1\frac{1}{2}$ Fufs hoch. Die Flamme aus dem Feuerkanale schlägt nach zwei entgegengesetzten Richtungen, durch 10 in jeder der beiden Mauern, unmittelbar unter dem gusseisernen Dache, angebrachten Oeffnungen in den Ofen. Letztere sind etwa $4\frac{1}{2}$ Zoll hoch und 6 Zoll breit, und werden durch cubische Gusseisenstücke, welche zugleich jenes Dach tragen, von einander getrennt. Die Schachtmauern sind an ihrem oberen Ende, wie dies überhaupt bei allen gut eingerichteten Röstöfen der Fall seyn muss, mit einer wenigstens zollstarken, ringförmigen Gusseisenplatte belegt, um der Beschädigung der Mauern beim Auffüllen des Erzes vorzubeugen. — Nicht unerhebliche Vortheile bei der Roheisengewinnung gewährt es, wenn man die Röstöfen oder sonstigen Röstvorrichtungen in gleichem Niveau mit der Gicht der Hohöfen (dem oberen Ende ihres Schachtes) anlegen kann, wodurch man im Stande ist, die eben gerösteten Erze ohne Mühe und kostbare Vorrichtungen sogleich auf den Ofen geben zu können. Hierdurch verhindert man zugleich, dass die Erze nach dem Rösten wieder Feuchtigkeit aufnehmen. Wie schädlich auch in ökonomischer Hinsicht ein hoher Feuchtigkeits-

Digitized by Google

gehalt der Erze, verbunden mit einer schlechten oder gar keiner Röstung, wirken kann, geht aus Sefström's Untersuchungen [1]) hervor, nach welchen man beim Verschmelzen ungerösteter und 16 Procent Feuchtigkeit haltender Eisensteine wenigstens 5 Procent Kohlen mehr verbraucht, als bei Anwendung trockener und gerösteter Erze. — Unter den drei beschriebenen Röstungsmethoden gebührt der Röstung in Oefen, wenn nicht ganz besondere locale Verhältnisse dagegen sprechen, unleugbar der Vorzug. Dieselbe verlangt weniger Kosten, geringere Arbeitskraft, und liefert doch zugleich ein weit gleichmäfsigeres und vollkommeneres Röstproduct. Nach af Uhr [2]) verhält sich das Brennmaterialquantum, welches beim Rösten der Eisensteine in freien Haufen aufgeht, zu dem bei Ofenröstung erforderlichen, wie 17 : 11, und der entsprechende Kostenaufwand, wie 24 : 14. Natürlicher Weise können solche Verhältnisse durch locale Umstände mehr oder weniger modificirt werden. — Welcher Röstungsmethode man sich auch bediene, so sind, aufser einer so viel wie möglich vollständigen Abröstung, besonders folgende zwei Punkte nicht aufser Acht zu lassen: 1) Vermeidung einer zu hohen Temperatur, wodurch Zusammensinterungen, oder gar theilweise Schmelzungen entstehen können, wie schon oben berührt, und 2) dass man nicht verschiedenartige Erzgattungen zu gleicher Zeit in denselben Haufen, Stadeln oder Oefen röstet, sobald solche nämlich in sehr verschiedenem Grade zur Sinterung oder Schmelzung geneigt sind, oder auch sehr verschiedene Mengen schädlicher Bestandtheile enthalten. Im ersteren der (unter 2) angeführten Fälle würde die eine Erzsorte einer zu hohen Röst-Temperatur ausgesetzt werden müssen, wenn die andere in erforderlicher Art abgeröstet werden sollte; im zweiten dieser Fälle würden dagegen die Dämpfe der aus den unreinen Eisensteinen verflüchtigten schädlichen Bestandtheile, eine theilweise Verunreinigung des reineren Erzes bewirken.

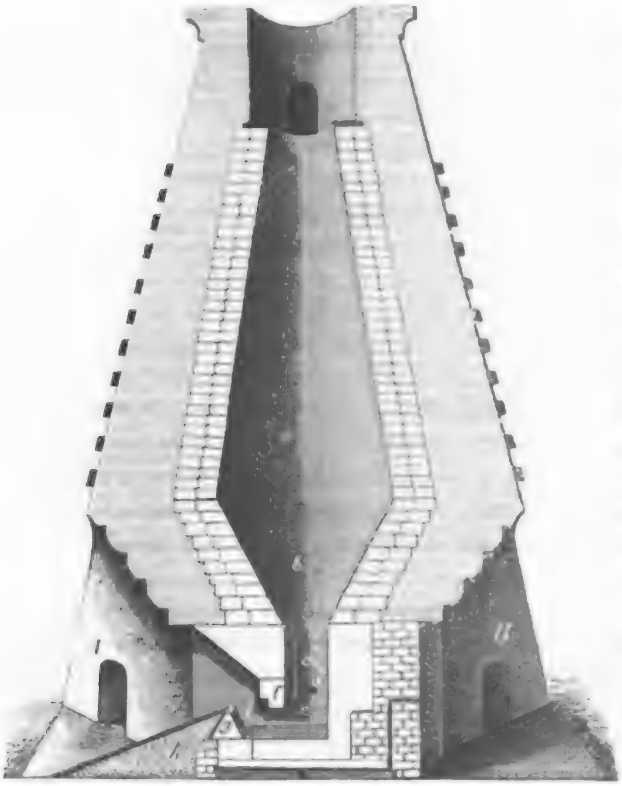
Die Zerkleinerung der gerösteten Erze kann entweder durch die Hand des Arbeiters, vermittelst des Hammers (Fäustels), oder durch Maschinenkraft bewerkstelligt werden. Das erste Verfahren ist theurer als das zweite, aber man kann demselben einige Vortheile nicht ableugnen, da man, sobald die Erze viele und unregelmäfsig vertheilte Gebirgsart bei sich führen, zugleich mit dieser Art der Zerkleinerung eine zweckdienliche Scheidung der guten Erzstücke von den vielleicht kaum schmelzwürdigen oder ganz tauben Massen verbinden kann. Auch erhält man beim Zerschlagen, wenn der Arbeiter in dieser Operation einigermafsen geübt ist, weniger allzu kleine Erzstücke oder gar Staub, als es bei Anwendung von Maschinenkraft der Fall zu seyn pflegt. Solche Maschinen bestehen entweder in Poch- oder Walzwerken. Erstere sind die unvollkommensten, da sie, wenn nicht die gröfste Vorsicht angewendet wird, die bedeutendste Menge todtgepochtes, d. h. staubförmiges Erz liefern. Walzwerke, wenn sie sonst gut construirt und mit beweglichen Walzen versehen sind, verdienen daher den Vorzug vor den Pochwerken, und, wenn es besonders auf ökonomischen Vortheil ankommt, in vielen Fällen auch vor der Handzerkleinerung. Bewegliche, auf ihrer Zapfenunterlage durch eine gewisse Kraft verschiebbare Walzen sind deswegen vortheilhaft, weil sie bei zu grofsen Erzstücken nicht zu sehr angestrengt wer-

[1]) Erdmann's Journal f. techn. u. öcon. Chemie, 1ste Reihe. Bd. 4. S. 314.
[2]) Erdmann's Journal f. techn. u. öcon. Chemie, 1ste Reihe. Bd. 8. S. 306.

Digitized by Google

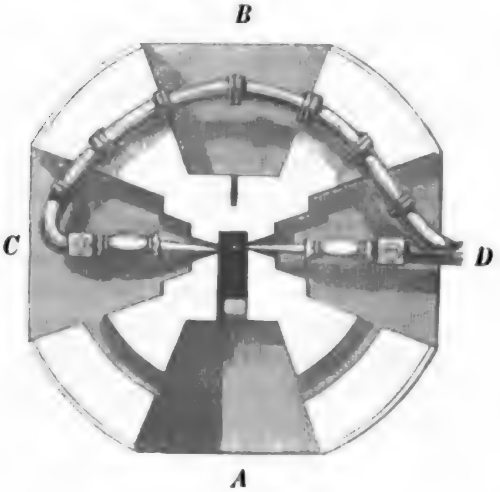
den, sondern ausweichen können. Hat man sehr mürbe geröstete Erze, so ist eine solche Einrichtung weniger wesentlich. Die zerkleinerten Erzstücke müssen, wenn sie von vielem Erzstaub begleitet sind, auf ein schräg stehendes Gitterwerk geworfen werden, dessen Eisenstäbe eine solche Entfernung von einander haben, dass die gröfseren Stücke darüber hinwegrollen, während die zu kleinen und der Erzstaub hindurchfallen. Es ist, wie schon berührt, durchaus nicht vortheilhaft, namentlich aber nicht bei leicht reducirbaren und leicht schmelzbaren Erzen, diese feine Masse in den Hohofen zu bringen. Man thut am besten, sie mit Wasser und 8—10 Procent Kalk oder Lehm, je nach der Beschaffenheit der Erze hinsichtlich ihrer verschlackbaren Bestandtheile, einzusümpfen, und dann Stücke daraus zu formen, welche getrocknet oder schwach gebrannt werden. Diese sind alsdann zur Verschmelzung geeigneter.

Fig. 59.



Die reducirende Schmelzung der gerösteten, gattirten und mit den erforderlichen Zuschlägen gemengten Eisenerze wird in Oefen von schon früher skizzirter Construction vorgenommen, welche wegen ihrer, im Verhältniss zu anderen Schmelzöfen, sehr beträchtlichen Höhe, mit den Namen Hohe Oefen, Hochöfen od. Hohöfen bezeichnet werden. Folgende bildliche Darstellung gewährt eine nähere Einsicht in die verschiedenen Theile, aus denen ein Hohofen zusammengesetzt ist.

Fig. 60.



Der Schachtraum *a b* (so weit derselbe von der im Bilde angedeuteten doppelten Steineinfassung umgeben wird) zerfällt in 3 Haupttheile, nämlich in den eigentlich so genannten Schacht *a*, in die Rast *b* und in den Kohlensack, d. h. den-

Digitized by Google

jenigen Raum, welcher zwischen Schacht und Rast, also gerade da liegt, wo der Schachtraum seinen gröfsten Durchmesser besitzt. Im gegenwärtigen Falle reducirte sich also der Kohlensack zu einer mathematischen Ebene; gemeiniglich rechnet man aber noch den bis zu etwa 1 Fufs über und 1 Fufs unter dieser Ebene liegenden Raum dazu. Bei vielen Hohöfen sind die Grenzen des Kohlensackes gegen Schacht und Rast schärfer hervorgehoben, indem sich zwischen beiden kegelförmigen Räumen ein cylindrischer von etwa 2 Fufs Höhe befindet. Die obere Ausmündung des Schachtes, welche meist noch, wie auf der Zeichnung angedeutet, mit einem Schutzgemäuer umgeben, und stets mit einer ringförmigen eisernen Platte belegt ist, heifst die Gicht. Unterhalb der Rast liegt das parallelepipedische Gestell *c*, in welchem die Formen *d*, d. h. die mit Eisen oder Kupfer ausgefütterten Oeffnungen angebracht sind, durch welche die Gebläseluft in den Ofen strömt. In den Formen liegen nämlich die Düsen, conische Metallröhren, welche mit dem Gebläse in Verbindung stehen. Ein Hohofen kann mit nur einer Form, aber auch mit 2 bis 3 derselben versehen seyn. Im zweiten dieser Fälle sind die Formen so angebracht, wie der horizontale Durchschnitt *A C B D* zeigt. Von D her strömt der aus dem Gebläse kommende Wind durch eine eiserne Röhrenleitung, welche sich, wenn sie das äufsere Ofengemäuer erreicht hat, in zwei Arme theilt, von denen ein Arm direct in die eine Düse, und der zweite Arm auf einem Umwege in die zweite Düse mündet. Man pflegt den Theil des Gestells, welcher über dem Form-Niveau liegt, von dem unter letzterem befindlichen zu unterscheiden; ersterer wird Obergestell, letzterer Untergestell genannt. Dem Untergestelle schliefst sich der zum Sammlungsraum für das geschmolzene Roheisen bestimmte Heerd *i e* an. Ueber demselben ist ein grofser, quer darüber laufender Stein, der Tümpelstein oder Tümpel angebracht, der an seiner vorderen Unterkante dem Tümpeleisen (auf der Zeichnung durch ein kleines schwarzes Quadrat angedeutet) Platz lässt, an welches sich eine senkrecht stehende Eisenplatte, das Tümpelblech, lehnt, durch welche zwei Vorrichtungen der Tümpelstein gegen Beschädigungen von vorn her beschützt ist. Der Wallstein *g* schliefst den Heerd an seiner vorderen Seite, jedoch nicht völlig, indem ein Spalt zwischen ihm und der einen Seitenmauer (Backe) des Heerdes offen bleibt, der mit Gestübe (Lehm und Kohlenpulver) ausgerammelt, und in welcher Masse der Stich oder das Stichloch, d. h. die Zapföffnung zum Ausfliefsen für das geschmolzene Roheisen angebracht wird. Derjenige Theil des Heerdes, welcher zwischen dem Wallstein und einer vom Tümpeleisen gefällten Senkrechten liegt, wird gewöhnlich unter dem Namen Vorheerd verstanden. *h* ist ein wallförmiger mit einer Eisenplatte belegter Ansatz, der aber nur etwa das eine Drittel des zwischen dem Gemäuer freigelassenen Raumes einnimmt. Man nennt diese Vorrichtung die Schlackentrift, weil die über das Niveau des Heerdes anwachsenden Schlacken über dieselbe hinwegfliefsen oder mittelst Werkzeugen auf diesem Wege abgezogen werden. *A* nennt man die Arbeitsseite, weil hier alle Arbeiten des Schlackenziehens, Abzapfens u. s. w. verrichtet werden; *B* ist die Hinter- oder Rückseite und *C*, *D* sind die Windseiten des Ofens, sobald derselbe nämlich mit 2 Formen versehen ist. Besitzt er dagegen nur eine, so heifst die Seite, auf welcher sich dieselbe befindet die Formseite, und die ihr gegenüberliegende die Windseite. Durch den unteren Theil des kreuzförmigen Gemäuers,

Digitized by Google

welches die Schachtmauern stützt, laufen gewölbte Gänge, theils zur Bequemlichkeit bei der Passage, theils um die Windleitungsröhren durchzuführen, theils um dem Gemäuer bessere Gelegenheit zum Austrocknen zu geben. — Alle Theile des Ofengemäuers, welche einer starken Hitze ausgesetzt sind, müssen natürlicher Weise von hinreichend feuerfestem Materiale dargestellt seyn. Im Allgemeinen ist dies der Fall bei denjenigen Mauertheilen, welche im Verticaldurchschnitte der obigen Zeichnung nicht schraffirt sind; besonders gilt dies aber von den das Gestell, den Heerd und die Rast zunächst umgebenden Mauern. Der eigentliche Schacht, namentlich zunächst der Gicht, kann von weniger feuerfesten Steinen eingefasst seyn. Gestell und Heerd werden gewöhnlich aus grofsen, behauenen Sandsteinstücken construirt. Der hierzu angewendete Sandstein darf kein leicht schmelzbares, sondern muss ein, so viel wie möglich, kieseliges Bindemittel haben (s. Sandstein). Die Rast umgiebt man mit kleineren feuerfesten Steinen. Von einem Hohofen, dessen Gestell auf die angegebene Weise aufgemauert ist, sagt man, er habe eine Stein-Zustellung. Es giebt aber auch Oefen mit Massen-Zustellung, nämlich solche, deren Gestell, und zuweilen auch theilweise Rast und Heerd, vermittelst einer feuerfesten, aus grobem Quarzsand und Thon gebildeten Masse hergestellt ist. Letztere Art der Zustellung hat in manchen Gegenden, wo schwer verglasbare Sandsteine schwierig, oder doch nicht ohne bedeutende Kosten zu haben sind, grofse Vortheile. Das Zustellen eines Ofens mit Masse ist aber eine Arbeit, zu welcher viel Erfahrung und geübte Arbeiter gehören. Nächst der Feuerfestigkeit des inneren Ofengemäuers kommt es bei der Erbauung eines Hohofens auch darauf an, solche Vorrichtungen zu treffen, vermittelst welcher die schnelle und doch keinen Schaden nach sich ziehende Austrocknung der zum Theil sehr dicken Mauern erfolgen kann. Hierzu dienen die Füllung und die Abzüchte. Zwischen dem feuerfesten Gemäuer, welches den Schacht umgiebt, und dem äufseren (in der Zeichnung schraffirten), weniger feuerfesten, dem sogenannten Mantel (im Gegensatz zu den inneren Futter-Mauern), ist nämlich meist ein schmaler mit Sand, Asche, Schlackenstücken oder dergleichen schlechten Wärmeleitern erfüllter Raum, die Füllung, welche einerseits zu grofse Wärmeentziehung durch die Mauern verhindert, andererseits aber auch der verdunstenden Feuchtigkeit einen bequemen Ausweg verschafft. Die Abzüchte sind leere Kanäle, theils im Mantel, theils auch in anderen Theilen des Ofens angebracht. Unter der eisernen Platte, auf welcher gemeiniglich der Bodenstein des Heerdes ruht, befinden sich z. B. ein Paar sogenannte Kreuz-Abzüchte, d. h. zwei sich unter rechten Winkeln schneidende Kanäle. Diese stehen wieder mit einer in der Rückwand des Gestelles angebrachten senkrechten Abzucht in Verbindung, welche durch einen kurzen, horizontalen Kanal in's Freie mündet. Sowohl im Vertical- als Horizontaldurchschnitt findet man dies auf der Zeichnung angedeutet. Zur Vermehrung der Festigkeit des ganzen Ofengemäuers dienen grofse, aus gutem Stabeisen angefertigte und vermittelst Keile (Schlösser) zusammenziehbare Ringe, von denen sich ebenfalls eine Andeutung im Verticaldurchschnitte befindet.

Von grofser Wichtigkeit bei der Construction eines Hohofens sind die Maafsverhältnisse, in welchen die verschiedenen inneren Theile desselben zu einander stehen. Es ist leicht begreiflich, dass z. B. ver-

schiedene relative Weiten und Höhen des Gestells, der Rast, des Kohlensackes, Schachtes, Heerdes und der Gicht von Einwirkung auf den Gang des Schmelzens und auf die Beschaffenheit des ausgebrachten Roheisens seyn müssen. In einem hohen, mit weitem Kohlensacke versehenen Schachte haben die Erze einen längeren Weg von der Gicht bis zum Schmelzraume zurückzulegen, werden folglich allmäliger und besser vorbereitet, als in einem niedrigen Schachte mit engem Kohlensacke. Der Winkel, welchen die Rast mit den Wänden des Gestells macht, ist auch keineswegs gleichgültig. Man sieht leicht ein, dass, je steiler die Rast, oder mit anderen Worten, je weniger plötzlich der Uebergang aus der Gestellweite in die Rastweite ist, sowohl Hitze als Verbrennung dicht über dem Gestelle desto gröfser und lebhafter seyn müssen. Bei einer flachen Rast findet der aus dem Gestelle kommende Feuerstrom sogleich einen gröfseren Raum, wenn er das Gestell verlässt und in die Rast eintritt; Hitze und Verbrennung, und folglich auch Schmelzung werden daher hier weniger lebhaft. Es ist ferner einleuchtend, dass die Beschaffenheit der Erze und Brennmaterialien von grofsem Einflusse bei einer solchen Ofenconstruction ist, ja dass letztere fast gänzlich hierauf begründet seyn muss. Leicht reducirbare Erze und leichte (poröse) Kohlen werden niedrigere Schachte und flachere Rasten erfordern, als schwer reducirbare Erze und schwere Kohlen oder Koaks. Auch die Menge der zur Disposition stehenden Gebläseluft darf hierbei nicht unberücksichtigt bleiben, obgleich dieselbe mehr auf die absolute Gröfse des Ofens, als auf das relative Verhältniss seiner Theile von Einfluss ist. Erfahrung und Theorie haben sowohl für das absolute als relative Maafs dieser Theile verschiedene Formeln und Regeln ausfindig gemacht, deren Zuverlässigkeit zwar nicht in allen Fällen gleich grofs ist, welche aber doch ein mehr oder weniger gutes Anhalten liefern. Die einzelnen Ofentheile, auf deren genaue Construction es besonders ankommt, sollen in dieser Hinsicht in dem Folgenden durchgegangen werden.

Die kurze Anführung der Formel oder Regel möge hierbei genügen, da die jedesmalige Deduction zu weit führen dürfte.

1) Durchmesser des Kohlensackes. — Bezeichnet man die gewöhnliche absolute Production an Roheisen, welche man mit einem zu errichtenden Hohofen zu schmelzen gedenkt mit P, das der Beschaffenheit der Erze entsprechende Brennmaterial-Quantum (in Pfunden) für 100 Pfd. Roheisen mit K, das in jeder Stunde auf 1 □F. des Kohlensack-Durchschnittes verbrauchte Brennmaterial-Quantum mit k, und endlich den Durchmesser des Kohlensackes selbst mit D, so ist $D =$ $0{,}136 \sqrt{\frac{P \cdot K}{k}}$ Rheinländische Zoll. Von dieser Formel kann man jedoch nur Gebrauch machen, wenn man über die Windmenge hinreichend disponiren kann; hat man dagegen nur ein beschränktes Quantum der Gebläseluft, so ist eine andere Formel erforderlich. Nennt man in diesem Falle die ganze pro Minute disponible Luftmenge in □F. $= L$ und die für 1 □F. Kohlensack-Durchschnitt erforderliche Wind-Quantität $= l$, so ist $D = 13{,}6 \sqrt{\frac{L}{l}}$ Rheinländische Zoll. Zum

Digitized by Google

besseren Verständniss dieser, wie der folgenden Formeln, wird man durch Mehreres des später Angeführten gelangen.

2) Form des Kohlensackes. — Bei Koaks-Hohöfen und bei Hohöfen, welche mit festen Kohlen und schwer reducirbaren Erzen betrieben werden, wendet man gern einen cylindrischen Kohlensack von 2 bis höchstens 4 Fufs Höhe an; bei Oefen, welche leichte Kohlen und leicht reducirbare Erze verschmelzen, ist der Kohlensack meist, wie schon früher erwähnt und in der Zeichnung angedeutet, nur eine mathematische Ebene.

Höhe des Kohlensackes über dem Bodenstein. — Unter Bodenstein versteht man hier die Oberfläche des Steines oder der Masse, welche den Boden des Heerdes bildet. Diese Höhe pflegt $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{7}$ bis $\frac{1}{3}$ von der ganzen Ofenhöhe (Höhe zwischen Gicht und Bodenstein) zu seyn, je nachdem man leichte Beschickung (leichte Kohlen, leicht reducirbare und leicht schmelzbare Erze) oder schwere Beschickung (das Gegentheil des Angeführten) zu verschmelzen hat.

4) Höhe des Ofens zwischen Gicht und Bodenstein-Oberfläche. — Es giebt Hohöfen, welche nicht viel mehr als 20 Rheinl. Fufs innere Höhe haben, dagegen auch andere, die bis gegen 44 und 45 F. hoch sind. Bei Kohlen-Hohöfen liegt die vortheilhafteste Höhe zwischen $3\frac{1}{2}$- bis 5mal dem Durchmesser ihres Kohlensackes, bei Koaks-Hohöfen zwischen 3- bis 4mal. Das Minimum der Höhe ist bei leichter und das Maximum bei schwerer Beschickung anzuwenden.

5) Durchmesser der Gicht. — Bei leichter Beschickung kann derselbe gröfser seyn, als bei schwerer; die Grenzen liegen zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{5}$ vom Kohlensack-Durchmesser.

6) Rastwinkel gegen eine horizontale Ebene gemessen. — Schwere Beschickung erfordert einen Rastwinkel von etwa 60^0, zuweilen gar bis zu 66^0, mittlere Beschickung, z. B. leichte Koaks und mittelmäfsig schwer reducirbare Erze, von etwa 55^0, und leichte Beschickung von 35 bis 40^0. Unter 35^0 darf kein Rastwinkel seyn, weil sonst leicht Unordnungen im Schmelzgange entstehen.

7) Dimensionen des Gestelles. — Höhe des Gestelles: $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ der Ofenhöhe; ersteres für schwere, letzteres für leichte Beschickung. Die Breite des Gestelles ist von der Heerdbreite abhängig, indem erstere am unteren Gestellende gleich der Heerdbreite ist. Oben ist das Gestell stets breiter als unten, und zwar um $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{9}$ seiner Höhe, ersteres bei leichter, letzteres bei schwerer Beschickung. Der horizontale Durchschnitt des Gestelles ist quadratisch.

8) Dimension des Heerdes. — Die Capacität des Heerdes ist natürlicher Weise abhängig von der Quantität Roheisen, welche sich in der zwischen zwei Abzapfungen (Abstichen, Ausschlägen) liegenden Zeit ansammeln soll; es wird also blofs darauf ankommen, das Verhältniss zwischen Höhe, Breite und Länge anzugeben. Setzt man die in Cub.-F. ausgedrückte tägliche, zwischen zwei Abzapfungen liegende Production $= p$, und die Heerdhöhe $= h$, so ist $h = \sqrt[3]{\frac{p}{18}}$ F.,

ferner die Breite $b = 1{,}2 \times h$, und die Länge $l = 3{,}33 \times h$.

9) Lage der Formen. — Die Formen liegen auf dem Rande des Heerdes. Wendet man nur eine Form an, so muss diese auf demjenigen Seitensteine (Backensteine) des Heerdes liegen, welcher dicht an

Digitized by Google

den Wallstein stöfst, und also das Stichloch nicht zwischen sich und dem Wallsteine hat.

Ferner legt man dieselbe nicht genau in die Mitte zwischen dem Tümpelstein und der Rückseite des Heerdes, sondern letzterer etwas näher, damit ersterer mehr vor der Zerstörung durch Schmelzung geschützt ist. Bei 2 Formen ist deren Lage ebenfalls nicht genau in der Mitte zwischen den genannten Orten, sondern die eine Form wird etwa 4—6 Zoll rechts, und die andere eben so weit links von dieser Mittellinie gelegt. Wollte man beide Formen so anbringen, dass ihre Axen zusammenfielen, so würden natürlicher Weise die aus denselben kommenden Windströme sich gerade begegnen und von einander zurück nach verschiedenen Seiten gegen das Mauerwerk prallen, was keinen guten Schmelzgang hervorbringen könnte. Sollen 3 Formen angewendet werden, so legt man 2 derselben auf die eben beschriebene Weise, und die dritte in die Mitte des hintern Heerdrandes. Die Axen sämmtlicher Formen liegen horizontal; nur bei gewissen, später zu erwähnenden Fällen giebt man denselben eine kleine dem Heerde zufallende Neigung. 10) Lage des Tümpelsteins. Bei kleinen Heerden und sehr leichtflüssigen Schlacken kann die untere Seite des Tümpelsteins 2 bis $2\frac{1}{4}$ Zoll unter dem Form-Niveau liegen. Bei vielen Oefen, besonders bei den gröfseren Holzkohlen-Hohöfen, liegt derselbe in diesem Niveau selbst, bei den meisten Koaks-Hohöfen dagegen $1\frac{1}{2}$—2, ja zuweilen 4 Zoll darüber. Ein Gleiches pflegt der Fall bei Holzkohlen-Hohöfen zu seyn, in denen sehr strengflüssige Erze verschmolzen werden, und in deren Heerde und Gestell daher viele Arbeiten mit der Brechstange nothwendig sind, welche ein niedrig liegender Tümpelstein sehr erschweren würde. Der Abstand des Tümpels vom Wallsteine ist weniger wichtig; für die genannten 3 Fälle pflegt er 1 F., $1\frac{1}{3}$ F. und 2 F. zu seyn. Auf die Dicke des Tümpelsteins (in der Richtung zwischen Vorheerd und dem innern Heerd) kommt es dagegen mehr an; bei kleinen Holzkohlen-Hohöfen kann sie 1 — $1\frac{1}{3}$ F., bei gröfseren $1\frac{3}{4}$ — 2 F., und bei Koaks-Hohöfen darf sie nicht unter 2 F. seyn, steigt aber zuweilen bis zu $2\frac{1}{4}$ F. und wohl noch darüber. 11) Lage des Wallsteins. Der Wallstein hat eine schanzenförmige Gestalt, mit zwei Fufswinkeln von etwa 60°. Seine obere Fläche muss ungefähr $1\frac{1}{2}$—2 Z. unter dem Form-Niveau liegen, bei sehr zäher Schlacke aber wenigstens gegen 3 Z., um zu verhindern, dass die Schlacke in die Formen steigt. Die obere Fläche des Wallsteins hat gewöhnlich eine kleine Neigung nach vorn zu.

Von der Gattirung der Erze und Wahl der Zuschläge ist schon bei der Theorie der Roheisenerzeugung das Nothwendigste angeführt worden; hier daher nur noch Folgendes. Bei der Gattirung muss man nicht blofs die Schlackenbildung, die möglichst geringe Wirkung der schädlichen Bestandtheile und die Sonderung der Erze mit einem sehr verschiedenen Grade der Reducirbarkeit vor Augen haben, sondern auch der mittlere Eisengehalt des gattirten Haufwerks darf nicht aufser Acht gelassen werden. Dass es sich nicht lohnen kann, Eisenerze unter einem gewissen Gehalte zu verschmelzen, ist von selbst klar; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass es auch nicht ökonomisch vortheilhaft ist, ein gewisses Maximum dieses Gehaltes zu überschreiten, weil in diesem Falle eine zu geringe Schlackenmenge entsteht und ein verhältnissmäfsig grofser Eisenverlust die Folge davon ist. Ein Gehalt von 45 bis 50 Procent (die Zuschläge mit in Rechnung gebracht) dürfte dieses Maximum seyn. Das

Minimum ist sehr von lokalen Verhältnissen abhängig. Es giebt Eisenwerke, auf denen man Erze (inclusive Zuschläge, wenn dieselben bei einem so niedrigen Gehalt überhaupt erforderlich sind) mit noch nicht 20 Procent Eisen vortheilhaft verschmelzt, während es sich in anderen Gegenden kaum lohnt, Erze unter 30 Procent zu Gute zu machen. — Hinsichtlich der Zuschläge ist noch zu bemerken, dass man bei einer Erzgattirung, welche frei von schädlichen Bestandtheilen ist, und deren begleitende Gebirgsarten eine leichtflüssige Schlacke geben, dennoch der Zuschläge nicht entbehren kann, sobald die gattirten Erze einen zu hohen Eisengehalt haben. Alsdann dienen die Zuschläge dazu, die zum Schutze des Eisens nothwendige Schlackenmenge zu erzeugen, und man wählt in solchem Falle weder Kalk noch Quarz als Zuschlag, sondern ein schon für sich leicht schmelzbares Silicat, wie z. B. derben Granat, Basalt, Grünstein u. s. w. Für das Volum oder Gewicht der Schlacke im Verhältnisse zu dem Volume oder Gewichte des ausgebrachten Roheisens gewisse Regeln aufzustellen, dürfte überflüssig seyn. Hat das Gemenge aus den gattirten, gerösteten Erzen und den Zuschlägen einen richtigen mittleren Eisengehalt, so muss auch die nothwendige Schlackenmenge erzeugt werden.

Was die Art des Brennmaterials betrifft, welche zur Zugutemachung der Eisenerze in Hohöfen am zweckmäfsigsten ist, so bedarf es, aufser dem bereits in dieser Hinsicht Angeführten, noch der Erwähnung, dass zu schwer reducirbaren und strengflüssigen Erzen am besten Koaks, zu leicht reducirbaren und leicht schmelzbaren Erzen dagegen Holzkohlen anzuwenden sind. Weit besser gelingt es übrigens Erze der erstgenannten Art mit Holzkohlen, als die der letztgenannten mit Koaks zu verschmelzen, besonders wenn die Koaks zu den dichten und schwer verbrennlichen gehören. Da Koaks im Allgemeinen einen stärker gepressten Wind zu ihrer Verbrennung erfordern als Holzkohlen, so erzeugen dieselben eine sehr hohe Temperatur, welche bei leichter Beschickung einen zu schnellen Schmelzgang (lebhaften Gichtenwechsel) und daher ein zu gewissen Zwecken weniger brauchbares Roheisen zur Folge haben kann. Durch eine zweckmäfsige Ofenconstruction kann einem solchen Uebelstande einigermafsen vorgebeugt werden. — Die Menge des zur Reduction und Schmelzung nothwendigen Brennmaterials richtet sich begreiflicher Weise 1) nach der Art des Brennmaterials selbst, 2) nach dem Eisengehalt der Erze und 3) nach deren Leichtflüssigkeit (in Beziehung auf die Schlacke) und Reducirbarkeit. Von guten Nadelholzkohlen kann man etwa für jedes Pfund ausgebrachten Roheisens, bei leichtflüssigen und leicht reducirbaren Erzen, einen Aufgang von $^2/_3$ bis $1^1/_3$ Pfd. rechnen, bei Erzen von mittlerer Beschaffenheit von $1 - 1^3/_4$ Pfd., und bei strengen Erzen von $1^1/_2 - 2^1/_2$ Pfd. Die Minima dieser Verbrauchsmengen gelten für Erze von niederem, etwa 30procentigem, und die Maxima für solche von hohem, bis zu 50 Procent gehendem Eisengehalte. Für den Verbrauch von Koaks lassen sich noch weniger bestimmte Angaben machen, da die Beschaffenheit dieses Brennmaterials eine zu verschiedene seyn kann. — Aufser dieser, in Bezug auf das ausgebrachte Roheisenquantum, relativen Menge des Brennmaterials, ist es für gewisse Fälle wichtig, auch den absoluten Verbrauch desselben innerhalb einer gewissen Zeit taxiren zu können, ohne dass hierzu Versuche nöthig sind. Vorausgesetzt, dass ein Hohofen das richtige Wind-Maximum (hiervon sogleich ein Näheres) erhält, kann man annehmen, dass in der

Minute für jeden □ Fuſs Kohlensack-Durchschnittsfläche etwa 0,28—0,35 Pr. Pfd Holzkohlen verbraucht werden, je nachdem man eine leichte oder schwere Beschickung verschmelzt; bei Anwendung von Koaks, unter dieser Voraussetzung, dagegen ungefähr 0,27 Pr. Pfd. Brennmaterial. Diese Data dienen zur Berechnung des Kohlensack-Durchmessers eines Hohofens, auf oben angegebene Art [1]).

Die Menge der innerhalb eines gewissen Zeitraumes erforderlichen Gebläseluft ist, nach le Blanc und Walter's Grundsätzen, nächst vom Brennmaterial, allein von der Querschnittsfläche des Kohlensackes abhängig. Bei einem mit Holzkohlen betriebenen Hohofen beträgt das Wind-Maximum, für jeden Quadratfuſs Rheinl. des Kohlensack-Querschnitts, pro Minute 30 bis 37 Cubikfuſs Rheinl.; bei Koaks-Hohöfen scheint dieses Maximum dagegen etwas geringer zu seyn, nämlich etwa 26 bis 30 Cubikfuſs. Bleibt man, hinsichtlich der Windmenge, zu weit unter diesem Maximum zurück, so wird die relative Production des Hohofens (die Quantität des durch ein gewisses Brennmaterial-Quantum ausgebrachten Roheisens) geringer, und die absolute (innerhalb eines gewissen Zeitraumes bewirkte) Production lässt auch nach; geht man dagegen über dasselbe hinaus, so wird die relative Production ebenfalls geringer, und die absolute wird nicht vermehrt. — Karsten stellt folgende Regeln hinsichtlich des Wind-Quantums auf. Es bedürfen:

		Wind pro Minute.
1) Koaks-Hohöfen,	40—50 F. hoch, nie unter	2000 Cub.-Fuſs
2) Holzkohlen-Hohöfen,	45 F. hoch, ungefähr	2000 » »
3) »	» 35—40 F. hoch, »	1000—1200 » »
4) »	» 30 F. hoch, »	800 » »
5) »	» 25 F. hoch, »	600 » »
6) »	» unter 25 F. hoch, »	350—450 » »

Hierbei ist zugleich anzunehmen, dass die Höhe der Oefen 1ster Art $3\frac{1}{2}$—4, die der Oefen 2ter Art 4, die derselben 3ter Art $4\frac{1}{2}$, 4ter Art $4\frac{1}{4}$, und 5ter nebst 6ter Art etwa 4mal so groſs ist als der Durchmesser des Kohlensackes. Berechnet man hiernach das pro Minute auf 1 □ F. Kohlensack-Querschnitt erforderliche Windquantum, so erhält man in allen diesen Fällen etwa 20 Cub.-F., eine Luftmenge, welche also bedeutend hinter le Blanc und Walter's Vorschrift zurückbleibt. So viel ist jedoch ausgemacht, dass man Hohöfen, namentlich in Deutschland, finden kann, deren Betrieb, sogar bei weniger als 20 Cub.-F. Wind pro Minute, sehr zufriedenstellende Resultate liefert. Ein hierbei bisher wenig beachteter Umstand dürfte darüber vielleicht Aufklärung geben. Es scheint nämlich, dass die Menge des Windes, bis zu einer gewissen Grenze, durch eine vermehrte Pressung desselben ersetzt werden könnte. Man wird stets finden, dass Hohöfen, welche bei einem verhältnissmäſsig geringen Windquantum gute Resultate zu Wege bringen, eine stark comprimirte Gebläseluft anwenden. Schon bei der Theorie des Roheisenprocesses ist es auseinandergesetzt worden, dass gleich groſse aber ungleich gepresste Windquanta zwar gleiche Wärmemengen

[1]) Diese Berechnung, sowie die meisten der Zahlenverhältnisse, welche man bei der Hohofenconstruction, dem Brennmaterial-Verbrauch etc. angegeben findet, sind aus le Blanc und Walter's bekannter Eisenhüttenkunde (Hartmann's Uebersetzung) entlehnt, oder doch auf darin ausgesprochene Principien basirt.

Digitized by

aber nicht gleiche Wärmegrade erzeugen; bei der stärker gepressten Gebläseluft verbrennen nämlich mehr Kohlenpartikel innerhalb eines gegebenen Raumes, als bei der schwächer comprimirten, folglich wird erstere in kürzerer Zeit consumirt, und ihre Verbrennung wird in einer gewissen Höhe des Schachtes schon beendigt seyn, woselbst die schwach gepresste Luft noch nich vollständig verbrannt seyn würde. Wollte man die Abnahme der Temperatur vom heifsesten bis zum kältesten Punkte im Schachte eines Hohofens (also etwa von der Formgegend bis zur Gicht) graphisch durch eine Curve darstellen, indem man die Höhe des Ofens in der Abscissen- und das am heifsesten Punkte vorhandene Temperatur-Maximum in der Ordinaten-Axe repräsentirte, so würde man finden, dass diese Curve, bei Anwendung schwachen Windes, einen kleineren Parameter in der Ordinaten-Axe als bei Anwendung starken Windes, in beiden Fällen aber natürlicher Weise, da ja die Höhe des Ofens unverändert bleibt, einen gleichgrofsen Parameter in der Abscissen-Axe haben würde. In ersterem Falle würde die Curve also, so zu sagen, einen niedrigen, allmälig ansteigenden, in letzterem dagegen einen höheren zuerst weniger, dann aber schroffer ansteigenden Berg darstellen. Denkt man sich nun in der richtigen Höhe über der Abscissen-Axe, parallel mit dieser oder, was dasselbe sagen will, parallel mit der horizontalen Basis des Berges, eine Linie gezogen, welche den Schmelzpunkt des Roheisens, also etwa 1500—2600° C. bezeichnet, so werden die über diesem Niveau hervorragenden Curven- oder Berggipfel ein Bild von der in beiden Fällen für die Schmelzung des Eisens eigentlich nutzbaren Wärmemengen geben, durch deren Vergleichung man sich leicht überzeugt, dass sich der Vortheil sehr evident auf der Seite der stark gepressten Gebläseluft befindet. Zu diesem Resultate gelangt man auf die klarste Weise, wenn man bedenkt, dass, weil gleichgrofse Luftmengen gleichgrofse Wärmemengen erzeugen, die Flächeninhalte beider Curven gleiche Gröfse haben müssen, und dass folglich derjenige Flächenraum, welcher der einen Curve unter jener Niveau-Linie abgeht, derselben oberhalb dieser Linie wieder zugelegt seyn muss. Es kommt, wie sich von selbst versteht, weit weniger darauf an, dass die Zone, in welcher eine hohe, z. B. zwischen 1000° und 1500° C. liegende Temperatur erzeugt wird, eine grofse Ausdehnung habe, als vielmehr diejenige Zone, in welcher eine Temperatur von 1500° bis 1600° C. überschritten wird; denn nur bei einem solchen Hitzgrade schmilzt das Roheisen, und es würde begreiflicher Weise keinen Nutzen gewähren, wenn innerhalb des ganzen Schachtraumes, vom Bodenstein bis zur Gicht, eine beinah den Schmelzpunkt des Roheisens erreichende, aber nirgends darüber hinaus gehende Temperatur herrschte. Bei gleichen Windmengen bringt also offenbar die stärker comprimirte Gebläseluft eine gröfsere absolute Production zu Wege, aber es ist nicht zu leugnen, dass man durch eine vermehrte Menge schwächer gepressten Windes dasselbe Resultat erreichen kann. Mit Beziehung auf die gegebenen Erläuterungen lässt sich nämlich der Satz aufstellen: »Gebläseluft von starker Pressung erzeugt einen kleineren, aber stärker erhitzten, Gebläseluft von schwacher Pressung einen gröfseren, aber weniger erhitzten Schmelzraum; in dem ersteren geschieht die Schmelzung schneller, in dem letzteren langsamer.« Es scheint also hiernach gleichgültig, welches dieser beiden Mittel man sich bedienen will, um eine gewisse absolute Production zu erzielen. Das ist es aber keinesweges, denn in ökonomischer

Hinsicht findet hierin ein grofser Unterschied statt. Bedient man sich einer gröfseren Menge schwach gepressten Windes, so werden innerhalb eines gegebenen Zeitraumes ohne Zweifel mehr Kohlen verbrannt werden, als wenn man eine kleinere Menge stark gepresster Luft anwendet, da es sich von selbst versteht, dass der absolute Brennmaterialverbrauch in einem Hohofen fast ausschliefslich von dem, während eines gewissen Zeitabschnittes, durch den Schachtraum aufsteigenden Luftquantum bedingt werden muss. — Der nothwendige Druck des Windes ist zunächst von der mehr oder minder dichten Beschaffenheit des Brennmaterials abhängig. Walter und le Blanc stellen in dieser Hinsicht folgende Regeln auf:

Brennmaterial.	Druck des Windes auf 1 □Zoll rheinl.	Entsprechende Höhe einer Quecksilbersäule.
1) Für Kohlen von sehr weichem Holz, wie Pappeln etc.	$\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ Pfd.	$\frac{2}{3}$—1 Zoll
2) Für Kohlen von Fichten- und Tannenholz	$\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Pfd.	1 —$1\frac{1}{2}$ Z.
3) Für Kohlen von hartem Holz	$\frac{3}{4}$—$1\frac{1}{4}$ Pd	$1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ Z.
4) Für leichte Koaks	$1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ Pd	3 —5 Z.
5) Für dichte Koaks	$2\frac{1}{2}$—$3\frac{3}{4}$ Pd	5 —$7\frac{1}{2}$ Z.

Diese Windpressungen sind die richtigen, sobald man sich des von Walter und le Blanc angegebenen Wind-Maximums, von 30 bis 37 Cub.-F. Luft (auf atmosphärischen Druck reducirt) pro Minute, auf jeden Quadratfufs des Kohlensack-Querschnittes, bedient. Aus so eben angegebenen Gründen erhellt es aber, dass es ökonomisch vortheilhafter ist, sich in allen diesen Fällen, wenn lokale Gründe nicht dagegen sprechen, lieber einer stärker comprimirten Gebläseluft zu bedienen und dafür die Menge des Windes zu vermindern.

Um die gehörige Trockenheit der Ofenwände eines neugebauten oder reparirten Schmelzofens herbeizuführen, darf man nicht zu schnell wirkende Mittel anwenden, weil man sonst ein Reifsen der neuen oder reparirten Mauertheile befürchten muss. Ein fertig gebauter neuer Hohofen bedarf einer Zeit von 2 — 3 Wochen, um den gehörigen Grad der Lufttrockenheit zu erlangen, und erst alsdann ist es rathsam, mit der eigentlichen Austrockung, mittelst Hülfe von Brennmaterial, zu beginnen. Die Austrocknung der äufseren Mauern kann durch kleine Oefen geschehen, welche man so aufmauert, dass einige der im Gemäuer angebrachten Luftkanäle, Abzüchte, hierbei als Schornsteine dienen; die Austrocknung der inneren Ofenwände dagegen geschieht am besten zuerst durch ein vor, später durch ein unter dem Tümpel angebrachtes Feuer, wobei man alle diesem zunächst liegenden Theile der inneren Mauern durch lose aufgesetzte Ziegelsteine vor zu schneller Erwärmung bewahrt. Zu gleicher Zeit werden die Formöffnungen vermauert, damit der heifse Luftstrom nicht hier seinen Ausweg sucht, sondern gezwungen ist, zur Gicht aufzusteigen, welche man zuvor so mit eisernen Platten bedeckt hat, dafs nur geringe Oeffnung zum Entweichen der Dämpfe und des Rauches bleiben. Auch dies geschieht der Vorsicht halber, um anfangs zu schnellen Luftzug und zu hastige Austrocknung zu verhüten. Nach

beendigter Austrocknung eines Hohofens folgt nun erst das Abwärmen. Bei der ersteren hat noch kein Theil desselben auch nur eine schwache Glühhitze erhalten; es ist daher nothwendig, dass man die Temperatur allmälig bis zu dem Grade steigere, bei welcher die reducirende Schmelzung der Erze ihren Anfang nehmen kann. Zu dem Ende nimmt man die eisernen Platten von der Gicht, bringt Holzstücke, trockne Zweige und dergleichen leicht entzündbares Brennmaterial in den Heerd, und füllt das Gestell, durch Aufschütten von der Gicht aus, voll Kohlen. Bricht die Flamme durch diese Kohlenschicht, so schüttet man so viel Kohlen nach, dass dieselben etwa das untere Drittel der Rast bedecken. Jetzt wird der Raum zwischen Tümpel und Bodenstein bis auf eine kleine Zugöffnung, zugemauert. Der Wallstein ist, während aller dieser Arbeiten, noch nicht an seinen Platz gelegt worden. Zeigt sich die Flamme abermals über der zuletzt aufgeschütteten Kohlengicht, so werden 1 Elle hoch Kohlen nachgegeben, und so fort, bis der Schachtraum bis in den Kohlensack mit Brennmaterial gefüllt ist. Ist der Ofen ganz neu, so schüttet man, sobald sich die Flamme wieder blicken lässt, den noch übrig gebliebenen Raum erst bis zur Hälfte, und dann ganz voll; ist derselbe dagegen nur einer Reparation unterworfen gewesen, so kann man den Schacht sogleich füllen. Die verbrannten Kohlen werden von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt, welche man in die Gicht schüttet, sobald das Niveau der Kohlen hierselbst ein paar oder einige Fufs gesunken ist. Einen Tag um den andern wird die Heerdvermauerung, welche nur aus Steinen und nassem Sande aufgeführt wurde, weggenommen, man befestigt eine starke Eisenstange in horizontaler Richtung dicht unter dem Tümpelstein, und schiebt andere Eisenstangen zwischen der ersteren und dem Tümpel, so in den Ofen, dass sie eine Art von Rost bilden. Man ist nun im Stande, die im Heerde befindliche Aschenmasse wegzuräumen, ohne dass die noch unverbrannten Kohlen aus dem Schachte nachrollen. Ist die Reinigung geschehen, und dadurch wieder ein besserer Luftzug hergestellt, so wird die Mauer wieder vor den Heerd gesetzt. Das auf diese Art ausgeführte Abwärmen eines neuen Hohofens dauert 4—5 Wochen, das eines mit neuem Kernschachte (Futterschachte) versehenen nur etwa 1—2 Wochen. Anstatt dieser Abwärmmethode kann man sich auch einer anderen, besonders in Frankreich gebräuchlichen bedienen, welche darin besteht, dass man einen förmlichen Flammofen unter dem Gewölbe der Arbeitsseite aufführt, dessen Fuchs in den Heerd mündet. Die Gicht wird hierbei theilweise bedeckt gehalten. Hat man das mit Hülfe des Flammofens zu erreichende Maximum der Abwärmung hervorgebracht, so wird der Ofen erst zur Hälfte und dann ganz mit Kohlen gefüllt. Diese Methode, obgleich sie nicht minder kostbar ist, als die erstbeschriebene, hat den Vorzug, dass man die Temperatur im Innern des Schachtraumes besser dirigiren kann, und deshalb sollen bei derselben nicht so oft Beschädigungen des Schachtgemäuers durch Sprünge vorkommen. — Nächst der Trockenheit und vollkommenen Abwärmung des Hohofens ist die Trockenheit der angewendeten Gebläseluft eine Sache von Wichtigkeit. Gegen die Wirkung der mitunter sehr feuchten atmosphärischen Luft lässt sich natürlich kein Mittel anwenden, obwohl dieser Einfluss zuweilen sehr gut merkbar ist. Alles was sich in dieser Hinsicht thun lässt, besteht darin, einen sogenannten Wasser-Regulator zu vermeiden (s. Gebläse). Die Trockenheit des Brennmaterials und überhaupt der ganzen Beschickung lässt sich, bei einigermafsen guten

Vorkehrungen sehr gut erreichen, die Trockenheit des Brennmaterials jedoch am wenigsten leicht, namentlich die der Holzkohlen. Wenn man dieselben auch in gegen die Witterung beschützten Räumen aufbewahrt, so kann man doch nicht vermeiden, dass die porösen Kohlen binnen kurzer Zeit eine gewisse Menge Feuchtigkeit in sich condensiren. Der gewöhnliche Wassergehalt gut, aber während längerer Zeit aufbewahrter Holzkohlen beträgt in der Regel gegen 16 Procent.

Wie sehr die Temperatur der Gebläseluft auf die absolute Production eines Hohofens von Einfluss ist, kann aus folgender Formel ersehen werden, deren Entwickelung man in dem Artikel Gebläseluft, erwärmte, angegeben findet [1]). Bezeichnet man die innerhalb einer gewissen Zeit, bei Anwendung eines Windes von 0°, ausgebrachte Menge des Roheisens mit e, und das bei Anwendung einer 9° C. warmen Gebläseluft, unter sonst gleichen Umständen gewonnene Roheisenquantum mit E, so ist:

$$E = \frac{9}{2060} + \left(\frac{1021 + 9}{1021}\right)^3 . e.$$

Für den Fall eines bis zu 300° C. erwärmten Windes ergiebt sich hiernach E = 2,2. e. Man producirt also vermittelst einer 300° C. warmen Gebläseluft, in gleichen Zeiträumen, mehr als doppelt so viel Roheisen, als bei Anwendung eines Windes von 0°. Da nun die Erhitzung der Gebläseluft nicht kostbar ist, indem sie entweder durch schlechtes Brennmaterial oder sogar durch die Gichtflamme (s. Gichtgase) bewirkt werden kann, so ist es klar, dass man eine so aufserordentliche Quelle des ökonomischen Vortheils nicht unbenutzt lassen darf. Ein in dem angegebenen Grade beschleunigter Schmelzgang würde aber, aufser grofsem Vortheile, auch grofse Nachtheile haben, indem es klar ist, dass Erze, welche nur halb so lange als andere den vorbereitenden Wirkungen im Schachte des Hohofens ausgesetzt worden sind, ein weniger reines und weniger gekohltes Roheisen liefern müssen. Man bedient sich daher der vortheilhaften Wirkung der erwärmten Gebläseluft stets auf die Weise, dass man das Brennmaterialquantum so lange vermindert, bis die zu schnelle Schmelzung, also die absolute Production, wieder in erforderlichem Grade gehoben ist. Bei Hohöfen, welche nach diesem Principe mit erwärmter Luft betrieben werden, wird man daher hauptsächlich eine grofse Ersparung am Brennmaterial machen, und weniger nach einer sehr vermehrten absoluten Production streben. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass jedes bei heifsem Winde erblasene Roheisen dennoch mehr oder weniger schlechter seyn muss, als solches, unter übrigens gleichen Umständen, durch Anwendung kalter Gebläseluft geschmolzen wurde. Vermindert man nämlich auch wirklich das Brennmaterialquantum so weit, bis die absolute Production wieder ganz dieselbe ist, wie sie bei kaltem Winde war, so wird nun allerdings kein beschleunigter Schmelzgang mehr stattfinden, aber aus der weit geringeren Menge des Brennmaterials kann natürlicher Weise auch nur eine weit geringere Menge reducirender und kohlender Gasarten entwickelt werden. Käme es nur darauf an, Eisen zu schmelzen, so könnte dieser Umstand gleich-

[1]) Ferner in Poggendorff's Ann. Jahrg. 1843. Heft 12 (Th. Scheerer, über das Temperatur-Maximum in einem Hohofen und die Wirkung der erwärmten Gebläseluft). —

Digitized by

gültig seyn; es kommt aber, wenigstens doch in vielen Fällen, leider darauf an, ein bis zu einem gewissen Grade gekohltes und von verunreinigenden Bestandtheilen freies Roheisen zu erzeugen. Ganz besonders wird dies erfordert, wenn das Roheisen später zu Stabeisen oder gar Stahl gebraucht werden soll, weswegen die Anwendung der erwärmten Gebläseluft in diesem Falle vorzugsweise mit Vorsicht zu betreiben ist. Bei den meisten Gusswaaren ist es dagegen weit weniger wichtig, ob das Roheisen eine etwas bessere oder schlechtere Qualität besitzt. —

Nach dieser Aufstellung von Verhaltungsregeln, welche in Bezug auf die Construction eines Hohofens, auf die Erzgattirung, Wahl und Menge der Zuschläge und des Brennmaterials, Anwendung der Gebläseluft und hinsichtlich der Vermeidung von Feuchtigkeit bei der Schmelzung zu beobachten sind, bleibt es nur noch übrig, eine Beschreibung von dem praktischen Schmelzgange, dem Hohofenbetriebe selbst zu geben.

Das Abwärmen eines neugebauten oder reparirten Hohofens ist bereits beschrieben worden. Die letzte Operation bei diesem Processe bestand darin, dass der Schachtraum bis zur Gicht mit Kohlen gefüllt wurde, während der Heerd immer noch bis auf eine Zugöffnung vermauert, der Wallstein noch nicht eingesetzt und das Gebläse noch nicht im Gange war. Sobald nun das Niveau des Brennmaterials einige wenige Fuſs unter die Gichtoberfläche gesunken ist, beginnt man mit dem Aufgeben der Erzgichten, und zwar zuerst mit den sogenannten stillen Gichten. Unter Erzgicht versteht man eine Lage Erz, wie sie in die Gicht des Hohofens geschüttet wird, um beim allmäligen Sinken der Beschickungssäule nach und nach den reducirenden Schmelzprocess zu durchlaufen. Je zwei Erzgichten werden durch eine Schicht Kohlen (Kohlengicht) von einander getrennt. Eine Kohlen- oder Koaksgicht und eine Erzgicht werden stets zu gleicher Zeit aufgegeben, das Brennmaterial in der Regel zu unterst und das Erz oben darauf, um unnützen Verbrand des ersteren zu verhüten. Nur bei schweren Koaks und leicht verstäubenden Erzen macht man es umgekehrt. Stille Gichten nennt man diejenigen, welche ohne Beihülfe des Gebläses, also nur durch die langsamere vom Zug bewirkte Verzehrung des Brennmaterials niedergehen. Sie enthalten natürlicher Weise nur ein sehr geringes Erzquantum, mit welchem man etwas steigt, sobald die erste stille Gicht den Heerd erreicht. Alsdann wird nämlich der Heerd, während der Anbringung jenes sogenannten Rostes, wieder gereinigt, eine 3—4 Z. starke Schicht Kohlenstaub auf den Heerdboden geworfen, Wallstein und Tümpelblech werden eingesetzt und das Gebläse wird angelassen, allein nur etwa mit der halben Pressung. Sobald man die Eisenstangen, welche den Rost bildeten, wieder weggezogen hat und die Beschickungssäule nachgerollt ist, zieht man einen Theil des Brennmaterials in den Vorheerd, wirft einige Schaufeln Kohlenstaub darüber, und bedeckt nun die schon hierdurch geschlossene Oeffnung zwischen Tümpelstein und Wallstein noch mit feuchtem Thon, welcher bald erhärtet und ein besseres Zusammenhalten der Wärme im Heerdraume bewirkt. Auf letzteres kommt sehr viel an, weil sonst das erste flüssige Roheisen, welches in den Heerd gelangt, leicht auf der Sohle desselben erstarrt und zum Anwachsen von festen Eisenmassen Veranlassung giebt, welche oft kaum mit grofser Mühe und ohne den Heerd zu beschädigen weggeschafft werden können. Jene Schicht Kohlenstaub, welche auf dem Heerdboden ausgebreitet wurde,

verhindert dann wenigstens das zu feste Ansetzen dieser erstarrten Massen (Sauen). Alle 2 — 3 Stunden muss der erhärtete Thonbewurf weggeschafft, und vermittelst langer eiserner Stangen im Heerde gearbeitet werden, um Verstopfungen zu verhüten und die meist noch zähe Schlacke aus dem Vorheerde zu schaffen. Bei diesen Arbeiten darf das Gebläse nicht abgestellt werden. Hat sich der Heerd endlich mit flüssiger Schlacke gefüllt, so wird diese durch den Stich abgelassen. Es dauert gewöhnlich 12 bis 16 Stunden nach dem Anlassen des Gebläses, bis sich eine zum Ausschlagen (Abzapfen) hinreichende Quantität Roheisen angesammelt hat. Das zuerst gewonnene Eisen hat natürlich noch nicht die richtige Beschaffenheit, sondern ist in der Regel ein weifses, kohlenstoffarmes Roheisen. Allmälig steigt man nun mit dem Verhältnisse des Erzes zum Brennmaterial und mit der Pressung des Windes, bis der gewünschte normale Gang des Schmelzens erreicht ist. Dieses Steigern »des Satzes« oder »der Sätze« erfordert viel Vorsicht und Erfahrung. Zu rasches Steigern kann den Ofen in eine schlimme Unordnung bringen, und zu langsames kostet unnützen Brennmaterial-Aufwand. Wer nicht hinreichende Erfahrung besitzt, thut am klügsten, dem letzten dieser beiden Uebel den Vorzug zu geben. Walter und le Blanc führen in ihrem bereits citirten Werke folgendes, auf Erfahrung begründetes Schema über die allmälige Steigerung der Sätze an. Die ganze Zeit der Steigerung ist hier in 6 Perioden getheilt.

1ste Periode:	1	Gwthl.	Kohlen od. Koaks,		$\frac{1}{6}$	Gwthl.	Erz,		$\frac{1}{9}$	Gwthl.	Zuschlag
2te Periode:	1	»	»	»	$\frac{1}{5}$	»	»		$\frac{3}{25}$	»	»
3te Periode:	1	»	»	»	$\frac{1}{4}$	»	»		$\frac{1}{8}$	»	»
4te Periode:	1	»	»	»	$\frac{1}{3}$	»	»		$\frac{1}{9}$	»	»
5te Periode:	1	»	»	»	$\frac{1}{2}$	»	»		$\frac{1}{6}$	»	»
6te Periode:	1	»	»	»	$\frac{2}{3}$	»	»		$\frac{2}{9}$	»	»

In den ersten 3 Perioden supplirt man $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Zuschlages durch Hohofenschlacke von früheren Schmelzungen. Von der 3ten Periode an wird dieser Schlackenzusatz vermindert, und endlich ganz weggelassen. Es kann zuweilen, von dem Beginne der stillen Gichten an gerechnet, 3 — 4 Wochen dauern, bis man das Ende der 6ten Periode erreicht hat, und nun zu einem Satze schreiten kann, wie er dem normalen Gange des Ofens zukommt. Das angegebene Schema kann begreiflicher Weise mancherlei Abänderungen erleiden, je nachdem locale Umstände hierbei wirksam sind. Dasselbe ist auch wohl kaum aufgestellt worden, um eine genaue Vorschrift, sondern nur um einen Mafsstab für die beim Anblasen eines Hohofens nothwendige Vorsicht zu ertheilen. — So veränderlich die Erzgichten bei dieser Steigerung der Sätze ausfallen, so unveränderlich sind die Kohlengichten. Man wählt nämlich, gleich vom Beginne der stillen Gichten an, diejenige Quantität Brennmaterial (Kohlen oder Koaks) zu einer Gicht, welche auch später, beim erreichten normalen Gange des Hohofens, beibehalten werden soll. Die Gröfse einer solchen constanten Kohlen- oder Koaksgicht ist 1) von der Höhe der Oefen, also auch von ihrer Weite im Kohlensack, 2) von der Beschaffenheit der Erze und 3) von der der Brennmaterialien abhängig. Ein Hohofen, welcher einen grofsen Kohlensack-Durchmesser besitzt, muss verhältnissmäfsig grofse Kohlen- oder Koaksgichten erhalten, damit dieselben, wenn sie in den weiten Kohlensack gelangen,

nicht zu dünn werden, und die darüberliegende Erzgicht theilweise durchrollen lassen.

Strenge Erze erfordern stärkere Brennmaterial-Gichten als leichte, und von dichten Koaks wendet man, wie es sich von selbst versteht, Gichten von geringerem Volumen an, als von porösen Holzkohlen. Ein ungefähres Anhalten in dieser Hinsicht giebt folgende Zusammenstellung:

Bei Holzkohlen-Hohöfen.	Gröfse einer Gicht des Brennmaterials.
von etwa 25 Fufs Höhe . . .	10 — 16 Cubikfufs.
» » 30 » » . . .	20 — 40 »
» » 40 » » . . .	50 — 70 »
Bei Koaks-Hohöfen.	
von etwa 40 Fufs Höhe . . .	circa 20 Cubikfufs.
» » 45 » » . . .	» 25 »
» » 50 » » . . .	» 35 »

Sobald das Schmelzen seinen normalen Gang erreicht hat, die Erzgichten also die verlangte Gröfse besitzen, ordnen sich auch die Geschäfte der beim Hohofen angestellten Arbeiter, und zu gewissen Zeiten kehren dieselben Operationen wieder. Die Arbeiter, welche oben auf der Gicht beschäftigt sind, haben für das Aufgeben zu sorgen, d. h. sie müssen so oft eine Brennmaterial-Gicht und eine Erz-Gicht nachfüllen, als durch das Sinken der Beschickung hinreichender Platz für beide entsteht. Die Schmelzer, welche ihren Platz beim Heerde haben, müssen für das Abziehen der Schlacke, für den guten Gang des Gebläses, das Reinhalten der Formen und das Ausschlagen des geschmolzenen Roheisens sorgen. Ein solcher Ausschlag erfolgt gewöhnlich in Zeiten von 8 zu 8, oder von 12 zu 12 Stunden. Bei leicht reducirbaren und zugleich reichen Erzen füllt sich der Heerd natürlich früher mit Eisen als bei schwer reducirbaren und armen Erzen. Ist das erzeugte Roheisen nicht zu Gusswaaren, sondern zur Stabeisen-Fabrication bestimmt, so gieſst man dasselbe zu sogenannten Gänzen, nämlich halbcylindrischen Stücken von einigen Fufsen Länge, etwa 6 Z. Breite und 3 Z. Höhe. Eine gewisse Menge solcher Formen werden in den Formsand des Hüttenbodens dicht neben einander abgedrückt, auf die Art, dass ihre langen Seiten mit einander parallel laufen. Rechtwinklig auf letztere und in geringer Entfernung von den zur Aufnahme der Gänze bestimmten Vertiefungen wird eine bis zum Stiche (Zapfloche) gehende Rinne gezogen und durch kurze Seitenkanäle mit jeder der Vertiefungen in Verbindung gesetzt. Beim Oeffnen des Stiches, was vermittelst eines durch Hammerschläge eingetriebenen Spiefses geschieht, fliefst das Roheisen in die Rinne und vertheilt sich aus dieser in die verschiedenen Vertiefungen für die Gänze. Vermittelst kleiner, in die Rinne gesteckten eisernen Schaufeln bewirkt man, dass das Eisen eine Ganzgrube nach der andern füllt. Wird der Hohofen nicht auf graues, sondern auf weifses Eisen betrieben, so wendet man häufig gusseiserne Formen für die Gänze an,

Digitized by Google

die dann eine parallelepipedische, meist plattenförmige Gestalt haben. Während des Ausschlagens wird das Gebläse abgestellt. Sobald alles flüssige Roheisen den Heerd verlassen hat, dringt die Schlacke durch das Stichloch, und sogleich wirft ein Arbeiter einige Schaufeln Sand in die Rinne, um der Schlacke dadurch einen Seitenweg anzuweisen. Während die Sclacke abfliefst, pflegt man das Gebläse wieder einige Minuten in Gang zu setzen, theils um durch den Druck des Windes das Ausfliefsen der Schlacke zu befördern, theils um die Temperatur nicht so weit sinken zu lassen, dass dadurch eine theilweise Erstarrung der Schlacke bewirkt werden könnte. Ist der Heerd endlich leer, so beginnt die Reinigung desselben von allen angesetzten, erhärteten Massen, das Stichloch wird wieder mit Hülfe eines Thonpfropfes verschlossen, das Brennmaterial im Heerde wird möglichst nach vorn gezogen, mit Kohlenklein bedeckt und endlich noch Thon oder Stübbe darüber geworfen, so dass die Oeffnung zwischen Wallstein und Tümpel völlig geschlossen wird. Zuletzt wird das Gebläse angelassen, und das Schmelzen nimmt wieder seinen Anfang.

Während der Hohofen seinen normalen gaaren Gang hat, wiederholen sich die beschriebenen Operationen zu gewissen Zeiten, so lange eine Schmelz-Campagne dauert, d. h. so lange keine Umstände eintreten, welche das Einstellen des Schmelzens, das Ausblasen, nothwendig machen. Einen guten gaaren Gang erkennt man hauptsächlich an folgenden Merkmalen: 1) Die Formen müssen frei von erstarrter Schlacke, der sogenannten Nase, seyn, und so hell und gläuzend erscheinen, dass man beim Hineinblicken eine kurze Zeit nichts im Ofen zu unterscheiden vermag. 2) Die Schlacke muss leichtflüssig seyn, etwa die Consistenz geschmolzenen Glases besitzen, sie darf nicht frisch, d. h. dünnflüssig und schnell erstarrend, sondern sie muss saiger, d. h. etwas zähflüssig und langsam erstarrend seyn. Ihre Farbe darf auf keinen bedeutenden Eisengehalt hindeuten, also nicht eine zu dunkle Nüançe haben. Ob übrigens die Schlacke lichtbläulich, grünlich, graulich oder gelblich aussieht, darauf kommt wenig an, indem dies von der Beschaffenheit der Erze und Zuschläge abhängig ist. 3) Die Tümpelflamme, d. h. die zwischen dem gefüllten Heerde und dem Tümpel hervorspielende Flamme, ist bei einem gaaren Gange weder grofs, noch heftig hervordringend, noch rauchend. Sobald aber Versetzungen im Schachte, der Rast oder im Gestelle entstehen, welche den aufsteigenden Gasarten nicht hinreichenden freien Abzug gestatten, bricht ein mehr oder weniger bedeutender Theil des Windes unter dem Tümpel durch, und erzeugt eine heftige, vergröfserte Flamme. 4) Die Gichtflamme wird desto lebhafter seyn, je weniger es die Tümpelflamme ist. Sie kann einen weifsen Dampf entwickeln, darf aber nicht rauchen, wie es bei einer unvollkommenen Verbrennung der Fall ist. Dicht über den Kohlen hat sie eine bläuliche Farbe, welche sich nach oben in eine gelbe verläuft. 5) Der Gichtenwechsel oder, mit anderen Worten, das Aufgeben, muss vollkommen regelmäfsig geschehen; in gleichen Zeiten muss, sobald keine Veränderungen vorgenommen worden sind, die Beschickung um gleiche Höhen unter die Gicht sinken, und zwar stets mit horizontaler Oberfläche, was darauf hindeutet, dass in keinem Theile des Schachtraumes Höhlungen oder Versetzungen eingetreten sind. 6) Die Beschaffenheit des erzeugten Roheisens giebt endlich selbst eins der untrüglichsten Merkmale zur Erkennung eines fehlerfreien Gaarganges. In demselben Mo-

mente, als das flüssige Eisen durch den geöffneten Stich ausfliefst, kann man schon beurtheilen, ob man ein kohlenstoffreiches graues oder ein kohlenstoffarmes weifses Eisen erzeugt hat. In letzterem Falle sprüht der flüssige Eisenstrahl mehr oder weniger lebhaft Funken und zeigt auf seiner Oberfläche nicht die eigenthümlichen blumenförmigen Zeichnungen, welche, in steter Beweglichkeit, durch einander wogen, und von kleinen ausgeschiedenen Graphittheilen herrühren. Die Eigenschaften, welche das erstarrte gute Roheisen (Gaareisen) haben muss, sind schon früher beschrieben worden (s. Eisen, Eigenschaften). — Der Gaargang kann zuweilen in einen übergaaren Gang ausarten. Bei einer sehr starken Hitze und einem, im Verhältniss zum Kohlen- oder Koaks-Quantum, zu kleinem Erzsatze, löst das Eisen zu viel Kohlenstoff auf, dessen Ueberschuss sich beim Erkalten des ausgeschlagenen Roheisens als Graphit ausscheidet, welcher theils in Blasenräumen des Eisens, ja sogar der Schlacke, theils auf der Eisenoberfläche krystallisirt, und den sogenannten Eisenschaum bildet. Etwas Eisenschaum erzeugt sich bei jedem fehlerfreien Gaargange, ein Uebermafs desselben ist aber zu vermeiden, weil es weder gut ist, das Roheisen zu sehr mit Kohlenstoff zu überladen, noch vortheilhaft, ein unnöthig grofses relatives Brennmaterial-Quantum anzuwenden.

Findet das Entgegengesetzte von einem oder mehreren der eben angeführten Kennzeichen des gaaren Ganges statt, so hat man Grund, einen weniger guten oder sogar schlechten Gang, Rohgang, zu vermuthen. Es giebt im Allgemeinen 3 Arten des rohen Ganges, nämlich den kalten, hitzigen und trockenen Gang. Der kalte oder der rohe Gang im engeren Sinne kann die Folge eines zu schwachen Windes, eines zu hohen Ersatzes im Verhältniss zum Brennmaterial und von zu porösen und leicht zusammendrückbaren Brennmaterialien seyn, oder auch von im Schachtraume vorhandener Feuchtigkeit herrühren. Nicht selten wirkt mehr als eine dieser Ursachen; je mehr derselben aber wirksam sind, desto schwieriger wird sich der kalte Gang in einen gaaren umändern lassen. Sollten sogar hierbei noch, entweder durch fehlerhafte Construction oder durch Ausschmelzung veranlasste, zu weite Gestell- und Rast-Dimensionen hinzukommen, so ist einem solchen Uebelstande oft sehr schwer abzuhelfen. Die Kennzeichen des rohen Ganges sind dunkle und unreine Formen (Nase), dunkelgefärbte Schlacken von sehr zäher und unreiner Beschaffenheit, fehlerhafte Gicht- und Tümpelflamme, unregelmäfsiger oder doch verzögerter Gichtenwechsel und ein weifses kohlenstoffarmes Roheisen. Sobald sich solche Merkmale zeigen, müssen sogleich zweckmäfsige Veränderungen mit der Beschickung vorgenommen werden, und vor allen Dingen muss man einen lebhafteren Gang des Gebläses anordnen. Bei Hohöfen, welche mit erwärmter Luft betrieben werden, tritt ein solcher Rohgang nur sehr selten ein; findet er aber statt, so hat man in einer plötzlich vermehrten Erhitzung des Windes das beste Mittel, um demselben, wenigstens für's Erste, abzuhelfen. Auf schnelle Hülfe kommt aber beim Eintreten des Rohganges sehr viel an, und man darf hierbei sogar keine kostbaren Mittel scheuen, weil ein völliges Versetzen und Einfrieren des Ofens, was die Folge eines zu lange anhaltenden Ganges seyn kann, noch ungleich kostbarer zu stehen kommen würde. — Der heifse Gang findet fast ausschliefslich nur bei sehr leichtflüssiger Beschickung und zu starkem und vielem Winde statt.

Digitized by Google

Form, Gicht- und Tümpelflamme zeigen sich hierbei fehlerfrei, aber das erzeugte Roheisen ist häufig von schlechter Beschaffenheit. Die Schlacke ist äufserst dünnflüssig und bläht sich, wenn sie mit Wasser begossen wird, zu einer porösen, dem Bimsstein ähnlichen Masse auf, welche einen sehr deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt. Der gröfste Uebelstand beim Heifsgange ist die Beschädigung der Gestellwände. — Der trockene Gang kommt besonders bei reichen und schwer reducirbaren Erzen nebst einer zu geringen und vielleicht sogar noch schwer schmelzbaren Schlackenmasse vor. Es entsteht dadurch viel Eisenverbrand, indem die Schlacke das geschmolzene Roheisen nicht hinreichend gegen die Einwirkung der Gebläseluft schützt. Die Schlacken sind daher eisenreich; ein Theil des Roheisens verliert so viel von seinem Kohlenstoffgehalt, dass es sich in der Formgegend als stabeisenartige Masse (Frischeisen) festsetzt. Das erzeugte Roheisen ist stets weifs und kohlenstoffarm. Der trockene Gang kann ähnliche schädliche Folgen haben, wie der kalte Gang, nämlich ein Verstopfen und völliges Zusetzen des Ofens. Ersterer ist sogar noch gefährlicher als letzterer, indem man keine so schnell wirkenden Mittel zu seiner Beseitigung anwenden kann. So lange die Frischeisenmassen noch zu keiner bedeutenderen Gröfse angewachsen sind, als dass sie vermittelst Brechstangen losgebrochen werden können, ist die Gefahr nicht sehr grofs, namentlich wenn zugleich zweckmäfsige Veränderungen mit der Beschickung vorgenommen werden. Diese Veränderungen bestehen darin, dass man leichtere Erzsätze führt und die Zuschläge vermehrt. Sind letztere nicht leicht schmelzbar genug, so kann man sich mit gutem Erfolge 10 bis 20 Procent (vom Erzsatze) eines Gemenges aus Sand, Frischschlacken oder aus dergleichen die Schlacke verdünnenden Substanzen bedienen. Bei einer vollständigen Verstopfung des Ofens durch grofse Frischeisenmassen bleibt nichts übrig, als denselben oberhalb des Tümpels aufzubrechen, und diese Massen durch die Oeffnung herauszuschaffen. Obgleich dies eine sehr mühselige Arbeit ist, so erspart sie dennoch viele Zeit und Kosten, wenn der Ofen dadurch im Betriebe erhalten werden kann. Der trockene Gang würde zuweilen nicht so gefährlich werden, wenn er bei seinem Eintreten sogleich erkannt würde. Vielleicht nicht so ganz selten verwechselt man ihn aber anfangs mit dem kalten Gange, oder sucht die Versetzung des Ofens doch wenigstens durch vermehrten und stärker gepressten Wind zu heben, was in diesem Falle begreiflicher Weise gerade den entgegengesetzen Erfolg haben muss. —

Nicht immer ist die Erzeugung eines gaaren grauen Roheisens der Zweck des Hohofenbetriebes, sondern in gewissen Fällen legt man es darauf an, weifses Roheisen zu erhalten, namentlich wenn dasselbe zur Stabeisen-Production vermittelst des Puddel-Processes dienen soll. Zur Erzeugung des weifsen Roheisens eignen sich jedoch nur die leicht reducirbaren, reinen Erze, welche auch ohne lange Vorbereitung im Schachtraume ein nicht zu sehr verunreinigtes Eisen geben. Um nämlich weifses Eisen zu produciren, muss eine hohe Temperatur vermieden und Alles darauf angelegt werden, dass die reducirten Erze nicht zu lange der Einwirkung der kohlenden Gasarten ausgesetzt sind. Sind die Erze manganhaltig, wie z. B. viele Spatheisensteine, so entsteht hierdurch eine vermehrte Tendenz des Eisens zum Weifswerden, und man erhält dann sogar häufig Spiegeleisen, oder doch ein demselben

Digitized by

nahe stehendes Product. Die Bedingungen zur Erzielung eines weifsen Roheisens lassen sich im Allgemeinen in folgende Vorschriften zusammenfassen. 1) Die Erze müssen leicht reducirbar und, in Bezug auf die Schlacke, leicht schmelzbar, zugleich aber rein und reich seyn. 2) Die zur Erzeugung des weifsen Roheisens bestimmten Hohöfen werden niedriger und inwendig weiter gebaut, als die bei Gewinnung des grauen Eisens gebräuchlichen. 3) Man wendet ein möglichst kleines Brennmaterial-Quantum an, und zwar am besten leichte Holzkohlen; Koaks, wenigstens schwer verbrennliche, sind nicht anwendbar. 4) Die Gebläseluft darf weder eine zu starke Pressung haben, noch darf ein so grofses Windquantum wie beim grauen Roheisen angewendet werden. Erwärmte Gebläseluft ist nur mit grofser Vorsicht zu gebrauchen. — Ein leicht ausführbares, bis jetzt aber wohl kaum irgendwo angewendetes Mittel, um weifses Roheisen zu erzeugen, könnte darin bestehen, eine gewisse Menge Wasserdämpfe in den Hohofen zu leiten. Vom Hüttenmeister Eck auf der Königshütte in Ober-Schlesien sind in dieser Hinsicht sehr interessante Versuche angestellt worden. Derselbe untersuchte die Einwirkung, welche Wasserdämpfe auf den Schmelzgang eines Hohofens haben, wenn sie in gewisser Menge in das Gestell desselben geleitet werden. Zu dem Ende wurde aus einem mit Wasser gefüllten Reservoir eine metallene Röhre bis in die Form, unmittelbar über die Düse, geleitet. Vermittelst eines an dieser Röhre angebrachten Hahnes konnte man das Ausfliefsen des Wassers beliebig vermehren oder vermindern. Das herabtropfende Wasser wurde natürlich, noch ehe es den Boden der Form erreichte, von dem heifsen Winde augenblicklich in Dampf verwandelt und als solcher in den Ofen geführt. An dem Reservoir befand sich eine einfache Vorrichtung, um genau zu bestimmen, wie viel Wasser auf diese Weise in einer gewissen Zeit in den Ofen gekommen war. Herr Eck fand, dass bei einem pro Stunde verbrauchten Wasser-Quantum von $^1/_2$ Cub.-F. durchaus keine merkliche Abnahme der Temperatur im Hohofen stattfand, ja dass sich sogar eine etwas (ungefähr um $6^1/_2$ Procent) vermehrte absolute Production herausstellte. Sobald man aber jene Wassermenge vermehrte, trat in demselben Grade ein Sinken der Temperatur ein, und bei $1^1/_2$ Cub.-F. Wasserverbrauch pro Stunde wurde weifses Roheisen erhalten. Das bei jener geringeren Wassermenge erblasene Roheisen war dagegen völlig grau und besafs eine merkwürdige Eigenschaft. Alle daraus gegossenen Gefäfse zeigten nämlich eine bedeutend stärkere Ausdehnung durch die Wärme oder, was dasselbe ist, eine bedeutend gröfsere Zusammenziehung ihres Volumens bei ihrer Erkaltung, als dies bei Gefäfsen von gewöhnlichem Gusseisen der Fall zu seyn pflegt. Dies ergab sich durch folgenden Umstand. Als einige hundert Kochgefäfse dieser Art inwendig mit Emaille überzogen wurden, safs diese in der Glühhitze vollkommen fest, beim Erkalten sprang sie aber jedesmal wieder ab. Der Grund dieses Phänomens durfte aber nicht in der Emaille selbst gesucht werden, denn es war ganz dieselbe, welche man auf dem schlesischen Hüttenwerke Gleiwitz mit dem besten Erfolge zur Emaillirung anwendet, und letztere Procedur wurde mit jenen Kochgefäfsen von geübten Arbeitern auf Gleiwitz selbst vorgenommen. Es konnte also nur die ungewöhnlich starke Zusammenziehung des Gusseisens seyn, welche die Emaille zum Abspringen brachte. Die Wirkung, welche die Wasserdämpfe

Digitized by Google

auf die Beschaffenheit des Eisens ausgeübt hatten, ist jetzt nicht mehr schwer zu erklären, seitdem wir, durch Nordenskjöld's Entdeckung, wissen, dass Wasserdämpfe, wenn man sie auf erhitze Eisenerze einwirken lässt, fast den sämmtlichen Schwefelgehalt der Erze als Schwefelwasserstoff wegführen. Das im Hohofen auf Königshütte bei Anwendung von Wasserdämpfen erzeugte Roheisen musste also ein ungewöhnlich schwefelfreies seyn, und einem solchen kommt wahrscheinlich eine gröfsere Ausdehnung durch die Wärme zu, als einem schwefelhaltigen. Die ungewöhnliche Reinheit dieses Roheisens wurde ferner noch dadurch auf das Genügendste bestätigt, dass das daraus gefrischte Stabeisen von ganz vorzüglicher Qualität ausfiel. Wollte man also die Erfahrung des Herrn Eck benutzen, und weifses Roheisen durch Einströmung von Wasserdämpfen in das Gestell eines Hohofens erzeugen, so könnte man zugleich überzeugt seyn, ein vorzugsweise reines und zur Stabeisen-Fabrication geschicktes Eisen zu erhalten. Uebrigens hätte man noch den nicht unwichtigen Vortheil, mit der gröfsten Leichtigkeit in demselben Ofen und mit Beibehaltung derselben Beschickung, abwechselnd weifses und graues Roheisen produciren zu können, je nachdem es der Bedarf erforderte. Die Quantität des pro Stunde als Dampf angewendeten Wassers müsste hierbei natürlich nach den Dimensionen des Ofens modificirt werden. Der Hohofen auf Königshütte hat eine Capacität von etwa 1800 Cub.-F. Rheinl., und wird mit Koaks betrieben, welche aus ziemlich viel Schwefelkies führenden Steinkohlen dargestellt sind. —

2) Stabeisen.

Die Gewinnung des Stabeisens geschieht entweder unmittelbar aus den Erzen, durch die sogenannte Rennarbeit, oder aus dem Roheisen, durch den Frisch-Process. Die Rennarbeit hat den Vorzug vor dem Frischen, dass man dabei den Hohofenprocess ganz umgeht, welche Ersparung aber wieder durch Eisenverlust, Brennmaterialaufwand und durch die Unsicherheit im Ausfallen des Productes mehr als völlig aufgewogen wird. Nur an solchen Orten, wo die Stabeisengewinnung im Kleinen betrieben werden soll, wo man keinen vortheilhaften Absatz für Gusswaaren oder Roheisen hat, oder wo es an hinreichenden Capitalien für die Anlage eines Hohofens mangelt, darf man seine Zuflucht zur Rennarbeit nehmen, wobei noch vorausgesetzt werden muss, dass hinreichend reine Erze dazu vorhanden sind. Dies ist an einigen Orten in Steyermark, Krain, Schweden, Italien u. s. w. zum Theil der Fall, und deswegen wird hier die Rennarbeit auch noch ausgeübt. Ferner gewinnen die Eingeborenen Asiens, Afrika's und Amerika's ihr Eisen durch einen der Rennarbeit sehr verwandten Process. Ueberhaupt bildet diese Arbeit wohl den Uebergang aus der ursprünglichsten, rohesten Art der Eisenerzeugung in die geregelte Fabrications-Methode unserer Tage. Das Wesentliche der Rennarbeit besteht darin, dass man Erze und Kohlen in niedrigen Oefen (Stück-, Wolf- oder Blaseöfen) oder auch in Heerden aufschichtet, durch Anwendung eines Gebläses niederschmelzt, und die dadurch erhaltene theils stahl-, theils roheisenartige Masse (Wolf, Stück) in noch glühendem Zustande sogleich einem Frischprocesse unterwirft. Je nach einigen zum Theil unwesentlichen Modificationen erhält die Rennarbeit in Heerden die Namen des deutschen, französischen oder italiänischen

Digitized by

Luppen-Frischens. Mehr über diese, eigentlich nur historisch wichtige Procedur anzuführen, würde hier nicht am rechten Orte seyn.

Der Frisch-Process besteht in einem oxydirenden Einschmelzen des Roheisens, wodurch dessen Kohlengehalt bis zu einem gewissen Grade vermindert wird, und dessen schädliche Beimengungen gröfstentheils in die Schlacke gehen. Die Oxydation bewirkt man hierbei nicht blofs durch einen zweckmäfsig geleiteten Luftstrom, sondern auch durch die Frischschlacke. Letztere ist ein Subsilicat des Eisenoxyduls ($6\,FeO.\,SiO_3$), dessen Kieselerdegehalt theils von der Asche des Brennmaterials, theils von der Oxydirung des im Roheisen enthaltenen Siliciums, theils von der Sandkruste, welche die Roheisen-Gänze bedeckt, theils aber auch von dem Sande herrührt, welcher in gewissen Fällen während des Frischens auf das Frischstück geworfen wird. Ist solche Schlacke schon von früheren Frisch-Processen vorhanden, so wird dieselbe als solche zugesetzt, indem sie, wie gleich gezeigt werden soll, ihre oxydirende Eigenschaft nicht verliert. Wenn weifsglühendes Gusseisen mit dieser Schlacke in Berührung kommt, so reducirt der Kohlenstoff des ersteren die Hälfte vom Eisenoxydul des Subsilicates; es entsteht also $3\,FeO.\,SiO_3$ und ein kohlenstoffärmeres Eisen. Dieses Singulosilicat sättigt sich aber nach und nach wieder mit Eisenoxydul zu Subsilicat, und die oxydirende Wirkung beginnt von Neuem. Die Kunst des Arbeiters, welcher das Frischen besorgt, besteht hauptsächlich darin, den Zeitpunkt beurtheilen zu können, wann das Frischstück den richtigen Kohlengehalt besitzt und zum Ausschmieden geeignet ist. Je nachdem man graues oder weifses Roheisen verfrischt, ist die Manipulation des Frischens eine etwas andere. Da graues Roheisen vor seinem Schmelzpunkte nicht erst erweicht, sondern plötzlich flüssig wird, so geht die Entkohlung desselben schwieriger vor sich, als die des weifsen, welches vor eintretender Schmelzung erst einen breiartigen Zustand annimmt, und daher sowohl dem Luftstrome besser ausgesetzt, als mit der Frischschlacke vielfach in Berührung gebracht werden kann. Aus diesem Grunde unterwirft man das zum Verfrischen bestimmte graue Roheisen auf vielen Hüttenwerken einem vorbereitenden Processe, welcher dasselbe entweder nur in weifses Eisen umwandelt, ohne seinen Kohlenstoffgehalt merklich zu vermindern, oder es zu einem weifsen und zugleich kohlenstoffärmeren Roheisen macht. Ein solcher vorbereitender Process ist natürlicher Weise auf solchen Hüttenwerken überflüssig, wo schon durch das Hohofenschmelzen ein weifses Eisen gewonnen wird. — In zwei wichtigere Abtheilungen als die eben gedachten, auf der Anwendung von grauem oder weifsem Eisen beruhenden, können die Frisch-Methoden hinsichtlich der angewendeten Schmelzvorrichtungen gebracht werden. Entweder geschieht nämlich das Frischen in Heerden unter Mitwirkung eines Gebläses, oder in Flammöfen vermittelst eines durch eine hohe Esse hervorgebrachten Luftzuges. In neuester Zeit hat man auch Flammöfen mit Gebläse vorgerichtet, sobald man sich nämlich der Gichtgase (s. d.) als Brennmaterial bedient. Das Frischen in Heerden (Frischheerden) bildet den Frischprocess im engeren Sinne, das Frischen in Flammöfen (Puddel-Oefen) nennt man Puddeln, nach dem englischen *to puddle,* d. h. umrühren, mengen.

Aus dieser theoretischen Uebersicht des Frisch-Processes wird man ersehen, dass derselbe auf ungleich einfacheren chemischen Prin-

Digitized by Google

cipien basirt ist als die Roheisengewinnung, und dass es bei demselben hauptsächlich auf die geübte Hand des Arbeiters und auf die zweckmäfsige Construction der Maschinen ankommt, deren man sich bedient, um dem gefrischten Eisen die verlangte Form zu ertheilen. Von der praktischen Seite dieses Processes wird daher nur ein verhältnissmäfsig kleiner Theil innerhalb der Grenzen der nachfolgenden Beschreibung fallen.

I. Das Frischen in Heerden wird auf verschiedene Weise ausgeführt, je nachdem man dazu weifses, gaarschmelzendes (mittelst eines Niederschmelzens zu Stabeisen werdend) oder graues, rohschmelzendes Eisen (welches zwei und mehrerer Umschmelzungen bedarf) anwendet. Von diesen beiden Arten des Frischens kann jede wieder in zwei Unterabtheilungen gebracht werden, und zwar erstere, indem man darauf Rücksicht nimmt, ob das gaarschmelzende Eisen einer Vorbereitung unterworfen wird oder nicht. Diese Vorbereitung besteht in einer Art von Röstung oder gewissermafsen Adoucirung, dem sogenannten Braten, der in Gestalt von Scheiben angewendeten Roheisenstücke, durch welche Operation ein Theil vom Kohlenstoffgehalte der letzteren verbrennt. Man nennt den Frisch-Process, welcher sich dieser Vorbereitung bedient, die Bratfrischschmiede. Die andere Methode des Frischens, bei welcher man das gaarschmelzende Roheisen sogleich einschmelzt, und welche man daher mit dem Namen der Einmalschmelzerei zu belegen pflegt, zerfällt, nach verschiedenen zum Theil sehr unwesentlichen Modificationen, wieder in mehrere Unterabtheilungen, namentlich Steyersche und Siegensche Einmalschmelzerei, Wallonenschmiede, Löschfeuerschmiede und Osemundschmiede. Die zwei Unterabtheilungen der Frischarbeiten, welche sich des rohschmelzenden Eisens bedienen, sind darauf begründet, dass das Roheisen entweder in einem oder nacheinander in zwei verschiedenen Heerden behandelt wird. Erstere Art bildet die deutsche Frisch-Methode, letztere wird das Zerrennen genannt. Beide sind, je nach den Localitäten und altherkömmlichen Gewohnheiten, mancherlei unbedeutenden Modificationen unterworfen, und erhalten nach diesen verschiedenartige Benennungen. Zur deutschen Frischarbeit können auf diese Weise gerechnet werden: das Harzer Klumpfrischen, das Harzer Durchbrechfrischen, die Harzer combinirte Methode, die Schwedische But-Schmiede, die Kleinfrischschmiede, Frischschmiede, Suluschmiede, Halbwallonenschmiede, Anlaufschmiede u. s. w. Zum Zerrennen gehörig sind dagegen zu betrachten: das Weich- und Hartzerrennen, das Kartitsch-Frischen und die Süd-Walliser Frischarbeit. — Man geräth durch dieses Chaos curioser, aber nicht viel sagen wollender Namen leicht in Verwirrung. Einen völlig hinreichenden, alle Wesentlichkeiten der verschiedenen Frisch-Methoden hervorhebenden Ueberblick erhält man aber, wenn man nur auf die gegebene Haupteintheilung Rücksicht nimmt, welche das folgende Schema noch deutlicher hervorhebt:

Frisch-Processe in Heerden.

1) mit gaarschmelzendem Eisen
   a) mit Vorbereitung (Bratfrischschmiede)
   b) ohne Vorbereitung (Einmalschmelzerei).

2) mit rohschmelzendem Eisen
   a) in einem Heerde (Deutsche Frischarbeit)
   b) in zwei Heerden (Zerrennen).

Digitized by Google

Um eine genügende Einsicht in das Wesen dieser Frisch-Processe zu erlangen, ist es kaum erforderlich, dieselben einzeln zu beschreiben, sondern es wird hinreichen, wenn die deutsche Frischarbeit, welche den gröfsten Theil der bei den übrigen Frischarbeiten vorkommenden Manipulationen umfasst, hier allein einer näheren Beschreibung gewürdigt wird. Uebrigens ist die Construction der Frischheerde bei allen diesen Arbeiten fast genau dieselbe.

Die Construction eines Frischheerdes ist sehr einfach. Ein solcher Heerd besteht aus einem parallelepipedischen Mauerwerk, welches wenigstens 6 F. lang, 4 F. breit und 1 F. hoch zu seyn, mitunter aber etwas gröfsere Dimensionen zu haben pflegt. Von zwei aneinanderstofsenden, also einer längeren und einer kürzeren Seite ist dieser Heerd gewöhnlich von zwei Mauern eingefasst, welche sich etwa in Mannshöhe über den Hüttenboden erheben, und an der einen freistehenden Heerdecke befindet sich alsdann ein Pfeiler, welcher nebst jenen Mauern einer 20 bis 40 F. hohen Esse zur Unterstützung dient, die an ihrem unteren Ende die Dimensionen des Heerdes besitzt, sich aber bald verjüngt und in einen gewöhnlichen Schornstein ausläuft. An der einen kürzeren, von einer jener Mauern überragten Heerdseite ist, zunächst dieser Mauer und in geringer Entfernung von der daranstofsenden freien Mauerseite, ein parallelepipedischer Raum ausgespart, der Frischraum oder Frischheerd im engeren Sinne. Der Boden und die Seitenwände desselben sind mit eisernen Platten von 2 Zoll Dicke versehen. Eine sechste eiserne Platte, die Vorheerdplatte, liegt horizontal zwischen dem Frischraume und der nächsten freien Heerdseite, und nimmt gewöhnlich die ganze Länge des Heerdes ein. Sie dient den Brechstangen, welche während des Frischens fleifsig gehandhabt werden müssen, zu einem festen Unterstützungspunkte. Von den erst erwähnten Platten trägt jede ihren besonderen Namen. Diejenige, welche den Boden des kastenförmigen Raumes bedeckt, heifst Frischboden; die der freien langen Heerd- (Arbeits-) Seite zunächst liegende, an welche sich zugleich die erwähnte Vorheerdplatte schliefst, wird Schlackenzacken genannt; die ihr gegenüberliegende: Hinterzacken; die dicht an der einen Einfassungs-Mauer aufgestellte heifst: Formzacken, und die letzte, dieser gegenüberstehende: Gichtzacken. Unmittelbar auf dem Hinterzacken ruht häufig noch eine siebente Platte, der Aschenzacken, welche dem Arbeiter, während der Manipulation des Frischens, verschiedene Erleichterungen gewährt. Der Schlackenzacken ist mit einer oder mehreren Oeffnungen, zum Ablassen der Schlacke aus dem Heerde, versehen, und von allen 4 den Frischraum umschliefsenden Zacken ist derselbe der einzige, welcher vollkommen senkrecht steht. Der Formzacken neigt sich nämlich mit seiner oberen Kante ein wenig dem gegenüberliegenden Gichtzacken zu, letzterer hat eine mit dem ersteren ziemlich parallele Lage, und der Hinterzacken neigt sich, ebenfalls mit seiner oberen Kante, von dem Schlackenzacken weg. Unmittelbar auf dem Formzacken ruht die, mit ihrem hinteren, weiteren Ende in die dicht daranliegende Mauer eingemauerte Form, deren plane Bodenfläche senkrecht auf den beiden Hauptflächen des Formzackens steht, wodurch die Form also eine nach der Mitte des Frischraumes zu geneigte Lage erhält. Zugleich ragt das vordere Ende der Form, der Rüssel, einige Zoll über den Formzacken hinaus, während aber die darin befindliche Düse etwa

Digitized by Google

eben so viele Zoll vom Rüsselmaule zurück liegt. Um den Frischboden vor dem Anschweifsen des Frischeisens und der Zerstörung zu bewahren, wird derselbe meist, mittelst eines unter demselben rinnenden Wasserstromes, kühl erhalten. — Was die Dimensionen, sowohl die absoluten als relativen, der verschiedenen wesentlichen Theile eines Frischheerdes anbelangt, so können dieselben begreiflicher Weise von keiner Theorie ausfindig gemacht werden, sondern nur das Resultat langjähriger Erfahrung oder doch alter Gewohnheit seyn. Walter und le Blanc geben in ihrem bereits citirten Werke folgende Tabelle über die in Deutschland und Frankreich in dieser Beziehung meist gebräuchlichen Dimensionen.

	Deutschland. Millimeter.	Frankreich. Millimeter.
Länge des ganzen Heerdes	1880 — 2100	2000 — 2300
Breite desselben	940 — 1200	1200 — 2000
Höhe desselben	320 — 380	280 — 350
Länge des Frischraums (zwischen Schlackenzacken und Hinterzacken)	750 — 840	600 — 700
Breite desselben (zwischen Formzacken und Gichtzacken)		
a) am Boden	630 — 680	480 — 550
b) am oberen Ende	575 — 630	430 — 490
Tiefe desselben		
a) für graues Eisen	180 — 210	190 — 220
b) für halbirtes Eisen	210 — 220	230 — 250
c) für weifses Eisen	230 — 240	245 — 270
Neigung des Gichtzackens	40 — 45	30 — 35
Neigung des Formzackens	50 — 60	45 — 65
Neigung des Frischbodens (gegen den Formzacken)[1]	25 — 30	15 — 20
Breite der Form		
a) für weifses Eisen	46 —	42 — 45
b) für graues Eisen	52 —	45 — 50
Tiefe derselben		
a) für weifses Eisen	29 —	27 — 31
b) für graues Eisen	33 —	31 — 37
Abstand der Düse von der Formöffnung	65 — 95	70 — 110
Abstand der Form vom Hinterzacken	230 — 250	190 — 220
Vorspringen der Form in den Frischraum	78 — 92	90 — 100
Neigungswinkel der Form	Grade.	Grade.
a) für graues Eisen	5	5 — 6
b) für halbirtes Eisen	7½	8 — 9
c) für weifses Eisen	10	11 — 12

(1 Millimeter = 0,4588 L. Rheinl.)

[1]) Bei vielen Frischheerden ist der Frischboden völlig horizontal.

Digitized by Google

Die Gestalt der Roheisenstücke, welche zum Frischen angewendet werden sollen, ist nicht ganz gleichgültig; hauptsächlich aber müssen die grofsen Stücke vermieden werden, weil diese schwierig zum Schmelzen zu bringen sind. Roheisen-Gänze von der bereits erwähnten Form, schmelzen sehr gut ein und können, in demselben Mafse wie die Schmelzung geschieht, in's Feuer nachgeschoben werden. Oft sieht man sich doch genöthigt, ganz unregelmäfsig geformte Roheisenstücke in den Frischheerd zu bringen, wie z. B. Abfälle vom Giefserei-Betriebe, alte Gusswaaren und dergleichen. In diesem Falle sind die gröfseren Stücke zu zerschlagen, und bei dennoch stattfindender zu ungleicher Gröfse ist ein Sortiren vorzunehmen.

Zuschläge werden beim Frisch-Processe nur selten angewendet, wenn man die während der Arbeit selbst entstehende Frischschlacke nicht hierzu rechnen will. Nur bei phosphorhaltigem und stark schwefelhaltigem Roheisen pflegt man 2 — 10 Proc. Kalk zuzusetzen. Sand wird mit Erfolg angewendet, wenn das beinahe fertig gefrischte Eisen an seiner Oberfläche verbrannt ist, d. h. wenn es sich durch zu starke Einwirkung der Gebläseluft mit einer oxydirten, schwer verschlackbaren Kruste bedeckt hat. Neuerlich sind noch einige andere Zuschläge in Vorschlag gebracht worden, namentlich von Lambert, Schafhäutl und Mushet. Der Erstgenannte empfiehlt ein Gemenge aus 2 Gwthln. Kochsalz und 1 Gwthl. Pottasche; 15 Pfd. dieses Gemenges sollen für 2000 Pfd. Roheisen hinreichend seyn. Der Schafhäutl'sche Zuschlag wird, dem Gewichte nach, aus 120 Thln. Kochsalz, 56 Thln. Braunstein und 20 Thln. Töpferthon zusammengesetzt. Auf $3\frac{1}{4}$ Ctnr. Roheisen soll man etwa 6 Pfd. dieses Gemenges, in 10 — 12 Dosen, beim Frischen zusetzen. Mushet's Zuschlag, welcher aus 8 bis 10 Proc. reinen Eisenoxydes (Eisenglanz, Rotheisenstein) besteht, hat, aufser seiner oxydirenden Eigenschaft, noch den Vortheil, dass er ein vermehrtes Stabeisen-Ausbringen zur Folge hat. Endlich ist auch noch das Einstreuen von Salpeter empfohlen worden; auf $2\frac{1}{2}$ Ctnr. Roheisen 1 Pfd. rohen Salpeter. Die beiden letztgenannten Zuschläge sollen durch Abgabe von Sauerstoff nicht sowohl oxydirend auf den Kohlengehalt des Roheisens, sondern auch auf die schädlichen Beimengungen desselben wirken; bei den Zuschlägen der erstgenannten Art bezweckt man dagegen eine Chlorentwickelung, welche besonders auf die Entfernung von Phosphor und Schwefel von Einfluss ist. Alle diese Mittel eignen sich jedoch weit weniger zur Anwendung beim Frischen in Heerden, als beim Frischen in Flammenöfen, indem man nur beim Puddeln im Stande ist, den Zuschlag in gehöriger Berührung mit dem eingeschmolzenen Eisen zu bringen, oder auch letzteres so zu zertheilen, dass die Chlordämpfe auf erforderliche Art einwirken können.

Als Brennmaterial wendet man beim Frischen ausschliefslich nur Holzkohlen an; alle übrigen Brennmaterialien sind entweder zu unrein, oder sie erzeugen theils einen zu hohen, theils einen zu niedrigen Hitzgrad. Im Allgemeinen zieht man die Nadelholzkohlen den Laubholzkohlen vor, jedoch können letztere eben so gut angewendet werden, sobald man Sorge trägt, dass die leicht hierbei etwas zu hoch steigende Temperatur auf anderem Wege wieder deprimirt wird. Die zweckmäfsigste Gröfse der Kohlenstücke liegt etwa zwischen der einer Faust und der eines Hühnereies. Zur Erzeugung von 100 Pfd. Preufs.

Digitized by Google

Stabeisen verbraucht man, nach Karsten, durchschnittlich ungefähr 18 — 19½ Cub.-F. Kohlen von weichem Holze.

Die Menge und Pressung der Gebläseluft wird bei Frischheerden nicht so genau berücksichtigt, wie bei Hohöfen. Es ist ganz der Uebung des Arbeiters überlassen, wie er sich den Gang seines Gebläses stellt. Manometer, zur Bestimmung des Druckes der Gebläseluft, findet man wohl nur äufserst selten an der zu einem Frischheerde führenden Windleitungsröhre angebracht, obwohl dies mitunter nicht ohne Nutzen seyn dürfte. Karsten giebt die Vorschrift, dass während des Einschmelzens des Roheisens 140 — 150 Cub.-F. Luft pro Minute erforderlich sind, wenn das Eisen ein rohschmelzendes, dagegen 160 — 180 Cub.-F., wenn dasselbe ein gaarschmelzendes ist. Bei den späteren Perioden des Frischens werden dagegen im ersten Falle 200 — 210, im anderen 240 — 250 Cub.-F. Wind gebraucht, beim Process des Anlaufens (hiervon später) sogar 400 Cub.-F. Ein sehr stark comprimirter Wind ist beim Frisch-Processe weit weniger zu empfehlen, als beim Hohofen-Schmelzen.

Die Temperatur der Gebläseluft ist, wie überhaupt bei jedem mit gepresstem Winde betriebenen Schmelzprocesse, auch bei der Frischarbeit von grofsem Einflusse. Eine erhitzte Gebläseluft muss stets die Temperatur im Schmelzraume erhöhen und also eine Ersparung an Brennmaterial zur Folge haben. Allein schon beim Hohofen-Betriebe mit heifsem Winde ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass eine durch Temperaturerhöhung beschleunigte Schmelzung nicht blofs ihre guten, sondern auch ihre schlechten Seiten hat. Man will beim Frischen nicht blofs Eisen schmelzen, sondern dasselbe soll auch einen gewissen Theil seines Kohlenstoffgehaltes und so viel wie möglich von seinen verunreinigenden Bestandtheilen verlieren. Dazu wird aber nicht Hitze allein, sondern eben so unerlässlich Zeit erfordert. Will man sich also des warmen Windes beim Frischen bedienen, so muss man ein geringeres Windquantum (auf gewöhnliche Temperatur und atmosphärischen Druck reducirt) anwenden, als bei kalter Gebläseluft, damit das Verbrennen der Kohlen dadurch verzögert, die erhöhte Temperatur also wieder deprimirt werde. Nur in dem Falle, wenn der Gang des Frisch-Processes, mit Ausnahme eines geringeren Kohlenverbrauches durch den Einfluss der erwärmten Luft in keiner Weise verändert wird, kann man behaupten, dass sich hierbei nur Vortheil und fast kein Nachtheil herausstellt. Ein solches Resultat ist aber schwierig zu erreichen, und zwar um so schwieriger, je stärker die Gebläseluft erhitzt wird, weil dann der Frisch-Process ungleich leichter aus seinem geregelten Gange kommt. Man pflegt deshalb auch die Luft beim Frischen weit weniger stark als bei der Roheisen-Erzeugung zu erwärmen, und oft gewiss kaum 100° C. zu überschreiten, welchen Wärmegrad des Windes man leicht durch Anbringung eines Lufterwärmungs-Apparates unmittelbar über dem Frischfeuer selbst erlangt. Die Kohlenersparung kann hierbei natürlicher Weise nicht grofs seyn. Anstatt das Windquantum zu vermindern, braucht man auch nur Düsen mit gröfseren Oeffnungen, als sie bei kalter Luft gebräuchlich sind, anzuwenden, und man wird ein eben so gutes, vielleicht noch besseres Resultat erhalten. Wie nämlich schon früher, beim Hohofen-Processe, erläutert wurde, wird durch Verminderung der Pressung der Gebläseluft ebenfalls ein geringerer Hitzgrad erzeugt. Dadurch arbeitet man

Digitized by Google

also dem schädlichen Einflusse des warmen Windes entgegen. Indem man aber dennoch dieselbe Luftmenge wie früher anwendet, so geschieht der, zur Oxydation des Kohlenstoffs und der schädlichen Beimengungen erforderlichen Sauerstoff-Quantität durchaus kein Abbruch, was der Fall ist, wenn man die Düsen nicht vergröfsert und das Windquantum vermindert. Dass die erwärmte Luft in beiden Fällen eine Ersparung an Kohlen zur Folge hat, sobald nur die Arbeiter nicht mehr verbrauchen als nöthig ist, bedarf keiner Erläuterung. —

Soll ein neu errichteter oder ausgebesserter Frischheerd in Betrieb gesetzt werden, so wird der Frischraum erst während längerer Zeit oder mehrere Stunden hindurch vermittelst glühender Kohlen abgewärmt, bis die eisernen Platten eine dunkle Glühhitze erlangt haben, worauf man eine Quantität Gaarschlacke (Subsilicat) in den Heerd bringt, und nun, bei schwachem Anlassen des Gebläses, das Einschmelzen des Roheisens beginnt. Wendet man Gänze an, so wird eine solche so auf dem Heerde placirt, dass sie mit ihrem einen, von Kohlen umgebenen Ende über den Gichtzacken in den Frischraum hineinragt, jedoch so, dass dasselbe nicht unmittelbar vom Winde getroffen wird, sondern sich oberhalb des Luftstromes befindet. Das Einschmelzen geschieht nämlich, wie der praktische Ausdruck lautet, »über dem Winde«, und das schmelzende Eisen muss den Wind passiren. Dadurch entgeht man dem Eisenverbrande, welcher entstehen würde, wenn man das Schmelzen im Windstrome selbst vornehmen wollte; und aufserdem müsste dann auch das Schmelzen zu plötzlich und rasch erfolgen, als dass die Hauptzwecke des Frischens erreicht werden könnten. In demselben Mafse als die Ganz abschmilzt, wird sie über den Gichtzacken nachgerückt, bis sich eine hinreichende Menge eingeschmolzenes Eisen auf dem Frischboden befindet. Gewöhnlich verfrischt man $2\frac{1}{2}$ — 3 Ctnr. Preufs. Roheisen auf einmal. Wendet man keine Gänze, sondern unregelmäfsig geformte Stücke an, so werden diese auf die Kohlen gelegt und mit Kohlen bedeckt; aber auch hier geschieht das Eintragen nach und nach. Dieses erste Niederschmelzen heifst das Roh-Einschmelzen. Während dasselbe geschieht, untersucht der Frischer mittelst eines eisernen Spiefses oder einer Brechstange, mehrmals die Beschaffenheit des eingeschmolzenen Eisens. Erkennt er hierdurch, dass dasselbe den Frischboden in völlig flüssigem Zustande bedeckt, so ist Rohgang vorhanden, d. h. das Eisen hat bei seinem ersten Niedergehen nicht Kohlenstoff genug eingebüfst, entweder weil das Roh-Einschmelzen zu rasch vor sich ging, oder weil das Roheisen sehr grau und kohlenstoffreich war. Bemerkt der Frischer hingegen, dass das eingeschmolzene Eisen so steif ist, dass er kaum mit der Brechstange durchdringen kann, so herrscht Gaargang, d. h. das Eisen enthält nur noch wenig Kohlenstoff. Das Mittel zwischen diesen beiden extremen Fällen ist für den guten Gang der Arbeit am vortheilhaftesten; um dasselbe möglichst zu erreichen, muss das Gebläse im ersten Falle in langsameren, im zweiten dagegen in lebhafteren Wechsel gesetzt werden. Mit anderen Worten: sobald man Rohgang merkt, muss das noch nicht eingeschmolzene Eisen um so langsamer zum Schmelaen erhitzt und desto mehr der Oxydation ausgesetzt, im entgegengesetzten Falle aber um so schneller zum Schmelzen gebracht und desto weniger oxydirt werden. Durch diese Mafsregeln schlägt es einem geübten Arbeiter selten fehl, den richtigen Mittelzustand, näm-

Digitized by Google

lich eine breiartige Beschaffenheit des einmal niedergeschmolzenen Eisens zu erlangen, vorausgesetzt, dass das angewendete Roheisen nicht allzu ungünstige Eigenschaften besafs. Nach dem Roh-Einschmelzen folgt das Roh-Aufbrechen, welches nach der Beschaffenheit des eingeschmolzenen Eisens verschieden ist. Jedenfalls aber wird, nach erfolgtem Ablassen der Schlacken, das Eisen mittelst Brechstangen auf die Heerdfläche gebracht, der Frischraum mit neuen Kohlen gefüllt und zu einem neuen Schmelzen, dem Halbgaar-Einschmelzen, geschritten. War das Eisen noch sehr roh, und hat man es durch einen zuletzt angewendeten schwächeren Gebläsewechsel etwas erstarren lassen, so zertheilt es sich beim Aufbrechen gewöhnlich in viele kleinere Stücke. Indem der Frischer diese aus dem Frischraume hebt, hat er darauf zu sehen, dass er sie in drei Abtheilungen auf die Heerdfläche bringt, dass nämlich die Stücke, welche dem Gichtzacken zunächst lagen, die, welche sich in der Nähe des Formzackens befanden und endlich die, welche den Platz zwischen beiden, also die Mitte zwischen Gicht- und Form-Seite einnahmen, jede dieser Sorten zu einem besonderen Haufen aufgelegt wird. Befand sich das Eisen dagegen schon in einem sehr weit vorgerückten Zustande der Gaare, so bildet es eine fest zusammenhängende Masse, welche als ein einziges Stück aus dem Heerdraume gehoben werden muss. Im vortheilhaftesten Falle, wenn nämlich das Eisen eine halbgaare Beschaffenheit erlangt hat, fällt es dem Frischer nicht schwer, es in drei Stücke zu zertheilen, in ein Gichtstück, Mittelstück und Formstück. Welchen Grad der Gaare oder Rohheit nun das Eisen auch hatte, so ist bei dem Halbgaar-Einschmelzen stets darauf zu sehen, dass die aufgebrochene Masse dergestalt auf den neu eingetragenen Kohlen vertheilt wird, dass jetzt eine umgekehrte Nachbarschaft desselben gegen die vier verschiedenen Zacken stattfindet, als vor dem Aufbrechen. Was also früher zunächst dem Gichtzacken gelegen hat, kommt jetzt bei dem Formzacken, was früher beim Schlackenzacken lag, kommt beim Hinterzacken zu liegen. Bildet das aufgebrochene Eisen nur ein Stück, oder auch drei Stücke, so wendet man zugleich deren früher untere Seite nach oben. Während des Niedergehens der auf eine der beschriebenen Arten placirten Eisenmasse, ist die gröfste Aufmerksamkeit des Frischers erforderlich; namentlich wenn er rohes und vielleicht auch zugleich stark verunreinigtes Eisen zu behandeln hat, befindet er sich in fortwährender Thätigkeit. Jedes einzelne Eisenstück muss dann nach und nach einer starken Oxydation im Winde ausgesetzt, und auch ein Zuschlag von gaarer Frischschlacke (Subsilicat) angewendet werden. Durch diese starke Oxydation erzeugt sich eine bedeutende Menge roher Schlacke (Singulosilicat), welche nicht alle im Heerde bleiben darf, sondern mitunter, nach dem Gutbefinden des Arbeiters, abgelassen wird. Ist das Halbgaar-Einschmelzen beendet, so folgt das Gaar-Aufbrechen und darauf sogleich das letzte oder Gaar-Einschmelzen. Beim Gaar-Aufbrechen bildet das Eisen stets eine zusammenhängende Masse, welche auf die vorgedachte Weise gewendet, aber nicht auf frische, sondern auf die, unter dasselbe herabrollenden glühenden Kohlen gelegt und wo möglich auch mit glühenden Kohlen bedeckt wird. Das Gebläse wird nun in einen lebhaften Gang gesetzt, und die Eisenmasse kommt, indem der Frischer ihr zu schnelles Niedergehen durch öfteres Aufheben mittelst einer Brechstange verhindert, wobei stets

Digitized by Google

neue Kohlen unter dasselbe rollen, nach und nach in eine starke Weifsgluth. Dabei geräth die flüssige Schlacke, welche das Eisen theils bedeckt, theils von demselben umschlossen wird, in eine kochende Bewegung, indem sich die oxydirende Wirkung der Gaarschlacke durch eine solche Temperatur sehr steigert. Schlackentheile und Eisentheile lösen sich von der Hauptmasse los und sinken durch die Zwischenräume der Kohlen auf den Boden des Frischraumes, wo sich endlich die ganze erweichte und zusammengesinterte Stabeisenmasse ansammelt. So wie dies geschehen ist, wird das Gebläse abgestellt, alle Kohlen aus dem Frischraume entfernt und das gaare Frischstück, die Luppe oder der Deul, unter einen 3 — 4 Ctnr. schweren, durch Wasserkraft in Bewegung gesetzten Hammer gebracht, und hier zu einem parallelepipedischen Stücke ausgeschmiedet, welches zuletzt in drei, vier oder mehrere Theile, Schirbel genannt, getheilt wird. Diese Schirbel werden bei dem folgenden Frischen auf die Kohlen des Frischraumes gelegt und, während ein neues Eisenquantum eingeschmolzen und verfrischt wird, zum weiteren Ausschmieden aufgewärmt. — Der Eisenabgang beim Frischen richtet sich nach der Beschaffenheit des verfrischten Roheisens und nach der Geschicklichkeit des Arbeiters. Sehr unreines, bedeutend durch Schwefel oder Phosphor verunreinigtes Roheisen muss, nach dem Roh-Einschmelzen, mehr als zweimal aufgebrochen und überhaupt einer verzögerten aber oxydirenden Behandlung im Feuer ausgesetzt werden, weshalb es auch einen bedeutenden Abgang erleidet, der bis auf 30 und sogar 40 Proc. steigen kann. Gewöhnliches gutartiges Roheisen verliert etwa 25 bis höchstens 28 Proc., der Abgang beim Ausschmieden zu dünnen Stangen mit einberechnet; dagegen nur 22 bis 23 Proc., sobald es zu Stangen von gröfseren Dimensionen ausgereckt wird. In der Regel verpflichtet man die Arbeiter, von 7 Centnern Roheisen 5 Centner Stabeisen zu liefern, und macht denselben bei einer geringeren Ausbeute Abzüge am Lohne, während ihnen jedes höhere Ausbringen vergütigt wird. — In neuester Zeit hat man angefangen, die Frischheerde mit einem Flammofen in Verbindung zu setzen, welcher theils zum Vorwärmen des zum Frischen bestimmten Roheisens, theils zum Erhitzen der Schirbel benutzt werden kann. Die Flamme des Frischfeuers wird hierbei unmittelbar über den Heerd des dicht dabei befindlichen Flammofens geleitet. In Bezug auf den Brennmaterial-Aufgang beim Frischen selbst erreicht man hierdurch natürlicher Weise keine Ersparung, allein die Schirbel erhalten eine bessere Schweifshitze. Dagegen entsteht der Nachtheil, dass der Arbeiter einen, für die freie Ausübung mancher beim Frischen erforderlichen Manipulationen beschränkten Raum erhält. —

II. Das Frischen in Flammöfen oder Puddeln. — Hierzu kann sowohl weifses als graues Roheisen angewendet werden. Bedient man sich des letzteren, so wird der Process, aus leicht begreiflichen Gründen, sowohl schwieriger als zeitraubender. Das zum Puddeln angewendete weifse Roheisen wird entweder als solches gleich vom Hohofen erhalten, oder man gewinnt es aus dem grauen Roheisen durch das Fein- oder Raffinir-Schmelzen in Fein- oder Raffinir-Heerden. Ein solcher Heerd besteht in einem kastenförmigen Raume, dessen Seitenwände vier hohle parallelepipedische Eisenstücke (eigentlich vier oben geschlossene Tröge) bilden, durch deren Höhlung, während des Processes, beständig Wasser circulirt, um dieselben gegen Schmelzung

Digitized by Google

zu schützen. Der Boden dieses Kastens wird durch eine 3 — 4½ Z. dicke Schicht von entweder reinem Kalkstein oder gröblich gepulvertem Quarz gebildet, welche Masse man auf das darunter liegende, feuerfeste Gemäuer feststampft. Auf zwei der längeren und einer der kürzeren eisernen Seitenwände sind Mauern aufgeführt, welche, ähnlich wie es bei einem Frischheerde der Fall ist, einen Rauchmantel tragen, der sich allmälig in einen Schornstein verläuft. Die beiden längeren Mauern sind an ihrer inwendigen, dem Heerde zugekehrten Seite mit eisernen Platten bekleidet. Wo letztere die hohlen Eisenstücke des eigentlichen Heerdkastens berühren, sind in jeder der Mauern 2 oder 3 halbconische Oeffnungen angebracht, welche durch die Beleg-Platten fortsetzen und zur Einsetzung ebenso vieler Formen dienen. Je nachdem ein Raffinirheerd auf diese Weise 4 oder 6 Formen (nämlich 2 oder 3 auf jeder langen Seite) besitzt, sind seine Dimensionen verschieden. Im ersten Falle pflegt der kastenförmige Raum im Lichten 2 F. 5 Z. — 2 F. 8 Z. breit und 3 F. 10 Z. — 4 F. 2 Z. lang zu seyn; im anderen dagegen 2 F. 10 Z. — 3 F. 2 Z. breit und 4 F. — 4 F. 6 Z. lang. Die Tiefe richtet sich mehr nach der Beschaffenheit des zu raffinirenden Eisens, als nach der Anzahl der Formen und der damit in Verbindung stehenden Länge und Breite des Heerdes. Je schwieriger das graue Roheisen, welches gefeint werden soll, in weifses umzuändern ist, desto tiefer muss der Heerd seyn. Man hat daher Heerde mit 4 oder 6 Formen, welche 7½ oder 8½ Z., und andere, welche bis zu 10½ oder 11½ Z. tief sind. Der Fein-Process ist nichts weiter als eine oxydirende Umschmelzung. Die Oxydation wird hauptsächlich durch die grofse Menge der Gebläseluft bewerkstelligt. Auf jede Form rechnet man etwa pro Minute 150 — 180 Cub.-F. Wind für reines und nicht schwer zu weifsendes, und 220 — 240 Cub.-F. für unreineres, schwer zu raffinirendes Roheisen. Die Pressung des Windes beträgt 4 — 5 Z. Quecksilber. Als Brennmaterial benutzt man am zweckmäfsigsten reine und nicht zu leicht verbrennliche Koaks. Dieselben werden, schichtenweise mit den Roheisengänzen abwechselnd, bis über 8 Z. über die Formen geschüttet. Auf den Heerdboden hat man zuvor eine Lage Schlacke vom vorigen Schmelzen gelegt, und über die abwechselnden Brennmaterial- und Roheisen-Schichten werden zuletzt noch Koaks gestürzt. War der Heerd neu, so musste er natürlich zuvor abgewärmt werden, was durch glühende, auf den Heerdboden geworfene Kohlen und bis 7½ bis 9½ Z. über die Formen geschüttete Koaks geschah, indem man zugleich das Gebläse in schwachen Gang setzte; war derselbe dagegen so eben erst in Gebrauch gewesen, so ist keine Vorbereitung der Art erforderlich. Das Einschmelzen geschieht sehr schnell. Einige und zwanzig bis einige und dreifsig Centner Roheisen sind mitunter schon in ½ Stunde eingeschmolzen. Hierauf bleibt die flüssige Masse noch etwa ¼ Stunde im Heerde stehen, während welcher Zeit sie einigemale gut durchgerührt werden muss, und alsdann sticht man sie in feuchten Sand oder in gusseiserne Formen ab, um daraus gegossene Platten von etwa 2 Z. Dicke zu erhalten. — Es giebt Eisenwerke, auf denen, in einer 12stündigen Schicht, 10 solcher Fein-Processe nach einander in demselben Heerde vorgenommen werden; auf anderen Hüttenwerken wird diese Arbeit, mancherlei hindernder Ursachen wegen, bedeutend langsamer betrieben. Eine fast gleich grofse Verschiedenheit findet auch hinsichtlich des Eisen-Abganges und Koaks-Verbrauches Statt. Ersterer

Digitized by Google

kann zuweilen kaum 10 Proc. erreichen, zuweilen aber auch 15 Proc. übersteigen; letzterer ist bei sehr lebhaft betriebenen kurzen Schmelzungen kaum mehr als 30 Proc., kann aber im entgegengesetzten Falle leicht bis zu 60 Proc. vom Gewichte des erblasenen Feineisens anwachsen.

Zur Construction eines Puddelofens geben Walter und le Blanc [1]) folgende Data. (Hinsichtlich der Einrichtung eines Flammofens im Allgemeinen s. Flammofen.) 1) Bei Anwendung von Steinkohlen als Brennmaterial. Die Tiefe des Rostes unter dem Heerde beträgt für fette Backkohlen $9\frac{1}{2}$ — $10\frac{1}{2}$ Z., für magere Sinterkohlen $7\frac{2}{3}$ — $8\frac{1}{3}$ Z. Die Höhe der Feuerbrücke in den genannten Fällen 19 — 21 Z. und 16 — 17 Z. Die Gröfse des Rostes als Maximum 4 F. 3 Z. lang und 3 F. 2 Z. breit, als Minimum 3 F. lang und $2\frac{1}{3}$ F. breit. Die Höhe der Flammenöffnung, zwischen Feuerbrücke und Wölbung, bei Anwendung guter Backkohlen $15\frac{1}{4}$ Z., Sinterkohlen 1 F. Von der über der Feuerbrücke gelegenen Stelle zieht sich die Wölbung allmälig niederwärts. Höhe des Fuchses 8 — 13 Z. Die Heerd-Dimensionen ergeben sich aus der folgenden Zusammensetzung:

	für grofse Oefen. Mètres.	für mittlere Oefen. Mètres.	für kleine Oefen. Mètres.
Länge	2,00—2,30	1,80—2,00	1,55—1,75
Gröfste Breite	1,50—1,62	1,20—1,30	1,15—1,25
Breite bei der Feuerbrücke. .	1,00—1,10	0,90—0,95	0,80—0,90
Breite beim Fuchse	0,60—0,65	0,60—0,65	0,60—0,65

Das Verhältniss der Rostfläche zur Heerdfläche kann etwa von 3 : 1 angenommen werden. Der Querschnitt des Schornsteins $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{7}$ von der Fläche des Rostes. Essen von $15\frac{1}{4}$ bis $16\frac{1}{2}$ Z. im Quadrat sind gewöhnlich. — 2) Bei Anwendung von Holz als Brennmaterial erleidet die angegebene Construction folgende Abänderungen. Der Rost muss eine etwa $1\frac{1}{2}$mal so grofse Fläche erhalten, während die Dimensionen des Heerdes dieselben bleiben. Die Wölbung darf nicht über 13 — 15 Z. vom Heerde abstehen. Die Höhe des Fuchses beträgt 6 — $6\frac{1}{2}$ Z. Die Höhe der Feuerbrücke über dem Heerde kann 4 — $4\frac{3}{4}$ Z. seyn. — Die Essenhöhe ist bei den meisten Puddelöfen, sowohl bei den mit Steinkohlen, als den mit Holz betriebenen etwa 30—40 F. An der oberen Mündung der Esse befindet sich eine Klappe, welche von dem beim Ofen beschäftigten Arbeiter, vermittelst eines angebrachten Zuges, beliebig geöffnet oder verschlossen werden kann. Der Heerd der Puddelöfen liegt auf keinem untergebauten Steingewölbe, sondern auf einer oder mehreren gusseisernen Platten, welche durch eiserne Querbalken getragen werden, die in der eisernen Bekleidung des Ofens befestigt sind. Diese Bekleidung besteht ebenfalls in Platten, welche auf mancherlei Art zu-

[1]) Die Hartmann'sche Uebersetzung des citirten Werkes Bd. II. S. 75.

Digitized by Google

sammengefügt seyn können, und dazu dienen, das verhältnissmäfsig sehr dünne und schwache, auf der Heerdplatte ruhende Gemäuer zusammenzuhalten. In der einen langen Seite des Ofens, oberhalb der Heerdfläche befindet sich die durch eine eiserne Hängethür verschliefsbare Arbeitsöffnung. Die Feuerbrücke wird häufig durch einen hohlen gusseisernen Balken gebildet, welcher vermittelst durchfliefsenden Wassers abgekühlt werden kann. Ein ähnlicher Balken läuft, parallel mit jenem und dicht beim Fuchse, quer über die Heerdplatte. Zwischen beiden Erhöhungen und unmittelbar über der Heerdplatte befindet sich der eigentliche Heerd, dessen Masse und Construction verschieden seyn kann. Der eben erwähnte eiserne Balken, den man die Fuchsbrücke, zum Unterschiede der Feuerbrücke, nennen kann, ist nicht bei allen Puddelöfen vorhanden, sondern hauptsächlich nur bei denjenigen, in welchen man graues, also völlig flüssig werdendes Roheisen verpuddelt. Der Heerd wird entweder aus Quarzsand oder sehr gaarer und schwerfliefsender, beim Puddel-Processe fallender Schlacke hergestellt; er ist entweder fast horizontal, nur mit einer geringen Neigung nach dem unter der Arbeitsöffnung befindlichen Schlackenloche, oder concav, seine geringste Dicke über der Mitte der Heerdplatte habend. Sandheerde sind fast stets plan. Reiner und gepochter Quarz wird zu einer Dicke von 6 — 8 Z. sehr fest auf die Heerdplatte gestampft und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Z. hoch mit gepulverter Schlacke bedeckt, welche festgeschmolzen und mittelst einer glühenden eisernen Stange ausgeebnet wird. Schlackenheerde werden durch Aufschütten einer etwa 3 — 4 Z. hohen Schicht gröblich gepulverter Schlacke auf die Heerdplatte hergestellt. Zu oberst wird diese Schicht gewöhnlich mit Schlackenpulver von feinerem Korne bedeckt, welches beim Aufwärmen des Ofens einen verglasten Ueberzug bildet, den man ausebnet [1]). Hat der Heerd eine zum Puddeln hinreichend hohe Temperatur angenommen, so ist die ganze Schlackenschicht gewöhnlich bis zu einer Dicke von $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{3}{4}$ Z. zusammengesunken. Eisenheerde nennt man diejenigen Schlackenheerde, bei denen die aufgetragene Schlackenschicht nur etwa $1\frac{1}{2}$ — 2 Z. Dicke besitzt und, bei eintretender hoher Temperatur, zu nicht viel über 1 Z. zusammensinkt. Bei concaven Heerden gelten die angegebenen Dimensionen für die Heerdmitte, also für den schwächsten Theil des Heerdes. Von dieser Stelle aus steigt der Heerd nach allen Seiten an, liegt aber mit seinen äufsersten Punkten in der Regel nicht mehr als 2 — 3 Z. über der Heerdmitte. Jede dieser drei verschiedenen Heerdarten, Sand-, Schlacken- und Eisenheerde, gewährt ihre eigenthümlichen Vortheile, welche aber wieder mit gewissen Nachtheilen verbunden sind. Sandheerde sollen einen guten Einfluss auf die Qualität des ausgebrachten Eisens haben, aber einen erhöhten Eisenabgang von 3 — 4 Proc. verursachen. Auf Schlackenheerden wird das Eisen leichter zum Frischen gebracht, erhält aber, wie einige Praktiker behaupten, keinen so hohen Grad der Reinheit. Eisenheerde endlich gewähren dem Arbeiter grofse Bequemlichkeit bei seinen Arbeiten im Ofen, indem die Brechstangen sehr leicht über den Heerd gleiten; aber das Eisen wird nicht so rein wie auf Sandheerden und

---

[1]) Einen vorzüglichen Ueberzug dieser Art erhält man durch Bestreuen des Schlackenheerdes mit einer 3 — $4\frac{1}{2}$ Linien dicken Schicht Hammerschlag (Schmiedesinter oder Walzsinter) und darauf folgender Festschmelzung desselben.

Digitized by Google

frischt nicht ganz so leicht wie auf Schlackenheerden. Der gröfste Uebelstand bei Eisenheerden ist jedoch die baldige Zerstörung der Heerdplatte. Man pflegt deshalb auch das mittelste, der Zerstörung am meisten ausgesetzte Stück derselben zum Auswechseln zu machen. Auf einigen Eisenwerken hat man versucht, auf Heerden aus gebranntem und festgestampftem Kalke zu puddeln, welche zur Verbesserung des Eisens beitrugen, aber die Ofenmauern stark angriffen. Auch Versuche mit Heerden aus feuerfestem Thone hat man angestellt; sie gaben aber kein günstiges Resultat, weil die Heerde leicht zerstört wurden. Von allen genannten Heerdarten halten Schlackenheerde am längsten und sind daher auch am allgemeinsten eingeführt. Nur bei sehr unreinem Eisen, welches eine stark verunreinigte Gaarschlacke liefert, kann es misslich seyn, diese Schlacke als Heerdmaterial zu gebrauchen.

Die Gestalt der Roheisenstücke, welche verpuddelt werden sollen, ist ziemlich gleichgültig; nur ist es nicht rathsam, Stücke von zu bedeutender oder zu ungleicher Gröfse anzuwenden. Im ersteren Falle wird der Process unnöthig verzögert, im zweiten aber sind die kleineren Stücke schon erweicht, während die gröfseren noch fest sind. Man wendet sowohl halbcylindrische wie auch plattenförmige Gänze an.

Die Zuschläge beim Puddeln sind von derselben Art, wie die beim Frischen gebräuchlichen; alle thun aber bei ersterer Arbeit weit bessere Wirkung als bei letzterer. Der während des Puddelns eintretende erweichte Zustand des Eisens und die ungleich bequemere Manipulation machen es möglich, die Zuschläge gewissermafsen in die Eisenmasse einzukneten, und daher die gute Wirkung derselben bedeutend zu befördern.

Das am häufigsten zum Puddeln angewendete Brennmaterial ist Steinkohle; erst in neuerer Zeit hat man Puddelöfen mit Holz und sogar Torf betrieben. Nicht alle Steinkohlen eignen sich in gleichem Grade hierzu. Diejenigen, welche eine starke Flamme geben, sind im Allgemeinen am brauchbarsten, aber sie besitzen häufig zugleich die Eigenschaft, stark zusammenzusintern (zu backen), wodurch der Rost leicht verstopft, der Luftzug also gestört und die Hitze vermindert wird. Bedient man sich deshalb sehr fetter Backkohlen, so ist ein fleifsiges Aufbrechen der zusammengesinterten Koakmasse auf dem Roste erforderlich. Holz kann mit sehr gutem Erfolge zum Puddeln angewendet werden, sobald es sehr scharf getrocknet (gedarrt) ist, und man dem Flammofen eine zweckmäfsige Construction gegeben hat. Torf, selbst der fetteste, bleibt stets in seiner Brauchbarkeit hinter guten Steinkohlen und gedarrtem Holze zurück. Mit Braunkohlen zu puddeln, hat bisher gar nicht gelingen wollen, mit Anthracit ebenso wenig; ersteres wahrscheinlich deswegen nicht, weil die Braunkohlen nur lufttrocken, aber nicht gedarrt angewendet wurden, letzteres, weil Anthracit zu wenig Flamme giebt. —

Das praktische Verfahren beim Frischen in Flammöfen ist kürzlich folgendes. In einen gehörig abgewärmten oder in noch fortgesetztem Gebrauche stehenden Ofen wird zuerst der Roheisen-Einsatz (*the charge*), welcher zu einem Frischen bestimmt ist und gewöhnlich $3\frac{1}{2}$ — 4 Ctnr. beträgt, eingetragen. Die einzelnen Eisenstücke, welche 20, 30 und noch mehr Pfunde wiegen können, werden, vermittelst einer, an einer Kette hängenden und dadurch desto leichter zu handha-

benden Schaufel, theils an die Feuerbrücke, theils an die Hinterwand gelehnt, eine Quantität Schlacke wird auf den Heerd geworfen, darauf die Arbeitsöffnung verschlossen, die Essenklappe, welche während des Eintragens niedergelassen war, geöffnet und eine neue Portion Brennmaterial durch die Schüröffnung auf den Rost gebracht. War das Eisen in einem besonderen Wärmheerde, welcher zwischen Fuchs und Esse zu liegen pflegt, schon vorher vorgewärmt worden, so befindet es sich meist nach 10 — 15 Minuten in einem so erweichten Zustande, dass es mit Hülfe einer eisernen Stange zu einem körnigen Teige zerrührt werden kann. Fand ein solches Vorwärmen nicht Statt, so dauert das Eintreten dieses Zustandes wenigstens zehn Minuten länger. Hierbei wird aufserdem noch vorausgesetzt, dass das angewendete Roheisen ein weifses, kohlenstoffarmes war, denn nur dies hat die Eigenschaft, auf die angegebene Art zu erweichen. Verpuddelt man dagegen ein graues oder selbst weifses, sehr kohlenstoffhaltiges (Spiegel-) Roheisen, so tritt, namentlich bei ersterem, zuerst völlige Flüssigkeit ein, und erst nach längerem unausgesetzten Rühren mit einem eisernen Rührhaken haben Schlacke und Luft so viel von dem Kohlenstoffgehalte eines solchen Roheisens oxydirt, dass dasselbe nun auch eine breiartige Consistenz annimmt. Die teigartige Masse wird, bei fast verschlossener Essenklappe, so lange gerührt und mit der Schlacke gemengt und verknetet, bis sie einen Grad der Steifheit erlangt, welche dem Arbeiter diese Operation sehr erschwert. Dies ist ungefähr 15 — 20 Minuten nach Eintreten des körnig-weichen Zustandes der Fall. Um das Gemenge der Eisen- und Schlacken-Masse wieder ductiler zu machen, wird ein stärkerer Hitzgrad erfordert. Man verschliefst daher auf kurze Zeit die Arbeitsöffnung und sogar das kleine Loch in derselben, durch welches der Arbeiter bei niedergelassener Thüre einen Blick in den Ofen thun kann, öffnet die Essenklappe und versieht den Rost mit frischem Brennmaterial. Nach Verlauf von wenigen Minuten tritt jetzt die eigentliche Frischperiode ein. Die mit dem Eisen gemengten Gaarschlacken üben in der erhöhten Temperatur eine gesteigerte Wirkung auf das noch nicht hinreichend entkohlte Eisen aus, die durch Oxydation des Kohlenstoffs erzeugte Kohlensäure erzwingt sich ihren Ausweg, indem sie die Schlacke in eine dem Kochen ähnliche Bewegung versetzt. Sobald sich dies Phänomen in hinreichendem Grade zeigt, wird die Arbeitsthür wieder geöffnet, und ein neues, während 10 — 20 Minuten fortgesetztes Umrühren beginnt, während dessen der zuerst schmierige Zustand der Eisenmasse nach und nach abermals in einen sandartigen übergeht, der sich aber von dem zuerst eingetretenen dadurch wesentlich unterscheidet, dass die Eisenpartikel durch ihre erlangte Schweifsbarkeit eine gewisse Klebrigkeit erlangt haben, durch welche es möglich wird, aus dieser sandartigen Masse gröfsere Stücke zusammenzurollen, ähnlich wie man einen Schneeball durch Hinrollen über feuchten Schnee vergröfsern kann. Ehe diese Periode des sogenannten Ballmachens beginnt, wird abermals eine starke Hitze gegeben, theils um die Stabeisenmasse noch geschmeidiger und klebender zu machen, theils aber um die Schlacke, welche noch immer mehr oder weniger mit den Eisenpartikeln gemengt war, zum Ausfliefsen zu bringen. Ist dies erreicht, so schreitet der Arbeiter zum Formen der Bälle, welche Operation eine grofse Uebung erfordert, indem es darauf ankommt, mittelst so einfacher Instrumente, wie eine Eisenstange oder

ein eiserner Rührhaken (eine an ihrem vorderen Ende rechtwinklig gekrümmte Stange), die ganze über die Heerdfläche vertheilte Masse des Eisens, in Zeit von 8—10 Minuten, zu 5—6 ziemlich gleich grofsen Bällen zusammenzurollen. Durch dieses Hin- und Herbewegen der sich allmälig vergröfsernden Bälle ist natürlich wieder Schlacke mit den Eisentheilen vermengt worden. Man schliefst daher nochmals die Arbeitsöffnung, giebt neues Feuer und zieht die Essenklappe auf, welche, um zu starken Luftwechsel zu verhüten, während des Ballmachens niedergelassen war, da bei dieser Operation leicht ein Verbrennen des schon hinreichend verkohlten Eisens eintreten könnte. Nach einigen Minuten ist ein Theil jener Schlacke von den Bällen heruntergeschmolzen, und dieselben sind zum Herausnehmen aus dem Ofen und gleich darauf folgenden Aushämmern und Auswalzen fertig. Nur ein Ball auf einmal wird herausgenommen, und erst, wenn die Arbeiten mit diesem beendet sind, kommt ein anderer an die Reihe. In der Zwischenzeit bleibt die Arbeitsthür verschlossen, und man fährt fort, einen hohen Hitzgrad zu unterhalten, so lange sich noch ein Ball im Ofen befindet. Das Herausnehmen eines Balls geschieht vermittelst einer grofsen Packzange, an einigen Orten Krebs genannt. Der Arbeiter schleppt das damit ergriffene Eisenstück in gröfster Eile zu einem grofsen, durch Wasser- oder Dampf-Kraft in Bewegung gesetzten Hammer (in der Regel ein sogenannter Stirnhammer), dessen Gewicht, Kopf und Helm zusammengenommen, zwischen 60 und 80 Centner zu betragen pflegt, und schmiedet es hier zu einem kurzen prismatischen Eisenstabe von 3—4 Z. im Quadrate aus. Diese Operation geschieht so schnell, dass der ausgeschmiedete Eisenstab, Schirbel, noch heifs genug ist, um, mit Hülfe der Präparir-Walzen, in einen dünneren und längeren, entweder quadratischen oder bandförmigen Stab ausgewalzt zu werden. Stäbe der ersteren Art heifsen Kolben, die der letzteren Platinen. Die ganze Manipulation, vom Herausnehmen des Balls bis zur Vollendung eines Kolbens oder einer Platine, dauert bei geschickten Arbeitern durchschnittlich nicht länger als $1\frac{1}{2}$ Minute. Sind auf diese Weise sämmtliche Bälle ausgeschmiedet (gezängt) und ausgewalzt worden, so ist hiermit der Umwandlungs-Process des Roheisens in Stabeisen beendet. Derselbe dauert, wenn das Roheisen nicht vorgewärmt wurde, 70—75 Minuten bei Anwendung von raffinirtem oder überhaupt weifsem kohlenstoffarmen, dagegen $1\frac{3}{4}$—2 Stunden bei anderem Roheisen. Im ersten Falle beträgt der Eisenabgang ungefähr 10, im letzteren zwischen 15 und 25 Procent. Der Brennmaterial-Aufgang richtet sich nach mancherlei Umständen, und es kann daher nur als ein ungefähres Anhalten dienen, wenn angegeben wird, dass man pro Centner Roheisen 1—$1\frac{1}{2}$ Centner Steinkohlen und bei Holzfeuerung dem Gewichte nach wenigstens dreimal so viel verbraucht.

Die Kolben und Platinen sind noch keine Handelswaare; sie müssen noch mehreren Operationen unterworfen werden, welche nicht blofs zum Zweck haben, ihnen eine brauchbare Form zu geben, sondern auch die Qualität des Eisens zu verbessern. Zuerst zerschneidet man sie vermittelst einer durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzten Scheere zu Stücken von 12—15 Zoll Länge. Von den zerschnittenen Platinen werden mehrere, gewöhnlich 4 Stücke über einander gelegt, und mittelst umgewickelter dünner Eisenstäbe zu einem Paquete verbunden. Sowohl die Kolben, welche zur Anfertigung gröberer, als

die Paquete, die zur Anfertigung feinerer Stabeisensorten bestimmt sind, müssen nun einer starken Schweifshitze ausgesetzt werden, um so weit zu erweichen, dass sie zu dem ihnen die Vollendung der Form gebenden Auswalzen geeignet sind. Dieses Erhitzen wird in Schweifsöfen vorgenommen. Es sind dies Flammenöfen von ganz ähnlicher Construction wie die Puddelöfen, hauptsächlich nur mit dem Unterschiede, dass sie nie mit einer Fuchsbrücke versehen sind, stets einen vollkommen ebenen, nach dem Fuchse hin ein wenig geneigten Heerd, einen etwas gröfseren Rost und eine um circa $1\frac{1}{2}-2$ Zoll niedrigere Feuerbrücke haben. Der Heerd wird am besten aus feuerfesten Thonsteinen hergestellt, welche man auf die eiserne Heerdplatte setzt, und deren Zwischenräume man mit feuerfestem Thon ausstreicht. Sandheerde sind einer schnellen Zerstörung unterworfen. Auf manchen Hüttenwerken sind Puddel- und Schweifsöfen einander so ähnlich, dass man, je nach dem Bedarfe, blofs durch Veränderungen am Heerde aus einem Ofen der ersteren Art einen der zweiten macht, und *vice versa*. Die ganze Heerdfläche des vollkommen angefeuerten oder noch in fortgesetztem Betriebe stehenden Schweifsofens wird mit Paqueten und Kolben belegt, und zwar so, dass zwischen je zweien derselben ein Abstand von etwa 1 Zoll stattfindet, und dass die Längen sämmtlicher Eisenstäbe mit der Längenaxe des Ofens parallel laufen, damit die Flamme zwischen ihnen hindurchstreichen und überall eine möglichst gleichförmige Hitze erzeugen kann. Man fängt mit dem Besetzen des Heerdes am Fuchse an, und beendigt es bei der Feuerbrücke. Das Herausnehmen des schweifswarmen Eisens geschieht dagegen in umgekehrter Ordnung, weil die in der Nähe des Fuchses befindlichen Kolben und Paquete einer geringeren Temperatur ausgesetzt sind, und daher desto länger erhitzt werden müssen. Nach Beendigung des Eintragens wird die Arbeitsthür niedergelassen und mit Lehm verstrichen, damit durchaus keine Luft durch die Fugen in den Ofen dringt. Der Arbeiter schürt jetzt, bei völlig offen stehender Essenklappe, sehr fleifsig, um eine schnelle und starke Hitze hervorzubringen. Nach Verlauf einer Stunde, vom Verschliefsen der Arbeitsthür gerechnet, hat die Besetzung des Ofens die erforderliche Vorbereitung erreicht. Während dieser Zeit musste der Rost stets mit einer gewissen Menge Brennmaterial bedeckt seyn, damit keine unverbrannte Luft in den Ofen kommen konnte und das Eisen dadurch nicht theilweise der Verbrennung ausgesetzt war. Das Erhitzen des Eisens im Schweifsofen soll nämlich wenig oder gar nicht verändernd auf den Kohlengehalt desselben einwirken, sondern bezweckt nur, nächst der Hervorbringung des schweifswarmen Zustandes, das Ausfliefsen von Schlackentheilen, welche weder der grofse Hammer noch die Präparir-Walzen ganz auszupressen vermochten. Die schweifswarmen Eisenstücke, Kolben und Paquete, werden nun, eins nach dem anderen, herausgenommen und zu den bestimmten Dimensionen ausgewalzt. Die Beschreibung des Auswalzens, als einer rein mechanischen Arbeit, würde hier zu weit führen. Der Grund, aus welchem man die Paquete zu feineren Eisensorten bestimmt als die Kolben, liegt darin, dass mehrere übereinander geschweifste Eisenstäbe, welche natürlicher Weise immer eine etwas verschiedenartige Beschaffenheit haben, ein haltbareres, für das Ausrecken zu kleineren Dimensionen mehr geeignetes Material geben als einzelne Stäbe. Der Grund hiervon liegt darin, dass die übereinander-

Digitized by Google

andergelegten Eisenstücke beim Auswalzen gänzlich in einander verknetet werden und den in ihnen noch enthaltenen Schlackentheilen eine bessere Gelegenheit darbieten, von den Walzen ausgepresst zu werden. Schon während des Erhitzens im Schweifsofen konnte die flüssige Schlacke einen besseren Ausweg aus den dünneren Platinen als aus den dickeren Kolben finden. — Der ganze Process des Schweifsens, inclusive des Auswalzens, dauert kaum länger als 2 Stunden. Der Eisenabgang ist beim Schweifsen und Auswalzen von Paqueten, also für Eisen, welches zu schwächeren Dimensionen bestimmt ist, gröfser als bei dem von Kolben. Dies rührt theils daher, dass die Paquete der stets mehr oder weniger oxydirenden Flamme eine gröfsere Oberfläche darbieten als Kolben, theils aber, wiewohl nur in sehr geringem Mafse, auch daher, dass erstere beim Auswalzen vollständiger von Schlacke befreit werden als letztere. Während der Abgang bei jenen durchschnittlich kaum mehr als 11 Procent erreicht, beträgt er bei diesen 14—17 Procent. Der Brennmaterialverbrauch für 1 Ctr. eingesetzte Kolben und Platinen beläuft sich, bei Anwendung von Steinkohlen, gegen $^2/_3$—$^3/_4$ Ctr. und mehr. Holz und sogar Torf sind beim Schweifsen sehr gut anwendbar. Letzterer, wenn er, wie erforderlich, zu einer stark flammenden Sorte gehört, gewährt sogar noch den Vortheil, dass die Temperatur im Ofen nicht leicht zu hoch gesteigert werden kann.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man sich beim Puddeln anstatt eines festen Brennmaterials auch eines gasförmigen, namentlich aber der Gichtgase eines Hohofens bedienen kann. Unter *Gichtgase* (s. d.) versteht man die aus der Gicht eines Hohofens entweichenden Gasarten, welche, aufser Stickstoff und Kohlensäure, eine mehr oder weniger bedeutende Quantität Kohlenoxyd nebst geringen Mengen Wasserstoff und Kohlenwasserstoff enthalten. Diese letztgenannten brennbaren Gase sind die Ursache der Gichtflamme, indem sie sich, vermöge der hohen Temperatur, welche sie im Schachte erhielten, entzünden, sobald sie die Beschickung durchströmt haben, und mit der atmosphärischen Luft in Berührung treten. Es ist klar, dass die ganze Wärmemenge, welche die Gichtflamme entwickelt, für die Vorbereitung und Zugutemachung der im Hohofenschachte befindlichen Erze gänzlich verloren geht, und man ist daher schon längst darauf bedacht gewesen, diese verloren gehende Wärmemenge auf irgend eine andere Art zu benutzen. Die Erhitzung der Lufterwärmungs-Apparate (s. Gebläseluft, erwärmte) vermittelst der Gichtflamme war die erste wesentliche Verbesserung in dieser Hinsicht. Später versuchte man auch die Gichtflamme zum Puddeln zu benutzen, indem man einen Puddelofen auf die Gicht erbaute, und die Gichtflamme unmittelbar auf den Heerd desselben leitete. Die gelungensten Versuche der Art dürften von den Bergräthen Hampe und Leithe auf den Eisenwerken zu Neuberg und Maria Zell in Steyermark angestellt worden seyn. Ehe man aber noch mit dieser Art der Benutzung der Gichtflamme ganz auf dem Reinen war, trat der Bergrath Faber du Faur mit der sehr wichtigen Entdeckung auf, die Gichtgase in unverbranntem Zustande aus dem Schachte eines Hohofens abzuleiten, und dieselben erst bei ihrem Eintritte in einen Puddelofen, mittelst stark erhitzter Gebläseluft, zu entzünden. Die zum Puddeln mit Gichtgasen bestimmten Flammenöfen weichen besonders darin von gewöhnlichen Puddelöfen

Digitized by Google

ab, dass sie weder einen Rost, noch eine hohe Esse, dagegen aber eine sehr lange Feuerbrücke haben und mit einem Gebläse versehen sind. Das Nähere der Construction eines solchen Ofens und des dazu erforderlichen Gas-Ansammlungs- und Gas-Verbrennungs-Apparates ist unter dem bereits citirten Artikel Gichtgase nachzusehen. Hier möge nur noch so viel erwähnt werden, dass der Process des Puddelns selbst durchaus nicht wesentlich abgeändert wird, ob man sich der Gichtgase oder eines festen Brennmaterials bedient. In neuester Zeit hat man auch angefangen, durch unvollkommene Verbrennung von schlechtem, flammengebendem, aber sonst wenig brauchbarem Brennmaterial, brennbare Gase zu entwickeln und diese statt der Gichtgase zum Puddeln anzuwenden. Da ein Hohofen nicht hinreichend ist, um so viele Puddelöfen und Schweifsöfen, als zum Verfrischen seiner ganzen Eisenproduction erforderlich sind, mit Gas zu versorgen, so kann diese eben erwähnte Gaserzeugung für solche Eisenwerke, die hauptsächlich Stabeisen produciren, von bedeutendem Vortheile seyn. — Das in Gas-Puddelöfen erzeugte Stabeisen soll eine ausgezeichnete Qualität besitzen; auch soll der Abgang, welchen sowohl weifses als graues Roheisen in diesen Oefen erleidet, bedeutend geringer ausfallen als in Steinkohlen- oder Holz-Puddelöfen.

3) Stahl.

Der Stahl wird entweder unmittelbar aus den Erzen durch ein reducirendes Schmelzen, oder aus dem Roheisen durch einen Frischprocess, oder endlich aus dem Stabeisen durch Cementation gewonnen. Der vermittelst der beiden erstgenannten Methoden erzeugte Stahl heifst Schmelzstahl, der andere Cement- oder Brennstahl.

Die Gewinnung des Schmelzstahls unmittelbar aus den Erzen geschieht in niedrigen Oefen (Stück- oder Wolfs-Oefen) und in Heerden, beide von derselben Art, wie sie bei der Rennarbeit (s. Stabeisen) angewendet werden. Nur durch gewisse Modificationen im Gange der Arbeit wird in diesen Schmelzvorrichtungen bald Stahl, bald Stabeisen gewonnen, und man hat es sogar nur unvollkommen in der Gewalt, die Erzeugung des einen oder anderen Products mit Gewissheit vorauszubestimmen. Diese Art der Stahlgewinnung wird, wegen ihrer grofsen Unvollkommenheiten und weil dazu nur ungewöhnlich reine Erze angewendet werden können, nur noch an sehr wenigen Orten betrieben, und es würde daher überflüssig seyn, hier auf das nähere Detail derselben einzugehen. Eine wichtigere, auf vielen Eisenhütten im Betriebe stehende Darstellungsart des Stahls ist dagegen die durch Verfrischen von Roheisen. Die hierzu angewendeten Heerde haben in ihrer Construction Vieles mit den Frischheerden gemein. Wesentliche Abweichungen finden sich nur etwa in Folgendem. Anstatt eines Frischbodens von Eisen wendet man meist einen aus Sandsteinplatten an, indem Frischböden der ersteren Art zu sehr der Zerstörung durch Anschweifsen des eingeschmolzenen Stahls ausgesetzt seyn sollen. In der Regel legt man 4 gleich grofse, etwa 2 — 2½ Zoll dicke Sandsteinplatten so neben einander, dass dieselben mit den 4 in der Mitte des Heerdes zusammenstofsenden Ecken ½ Zoll tiefer zu liegen kommen als ihre äufseren Ränder. Die Länge, Breite und Tiefe des Frischraumes eines Stahl-Frischheerdes sind etwa 30 Zoll, 34 Zoll und 5 — 6 Zoll, während diese Dimensionen bei einem gewöhnlichen

Frischheerde durchschnittlich 30 Zoll, 25 Zoll und 8 Zoll betragen. Die Form, welche $\frac{1}{3}$ der Länge des Frischraumes vom Hinterzacken absteht, hat $7-12^0$ Neigung, also etwas mehr als beim Stabeisenfrischen, wo diese Neigung zwischen 6 und 10^0 variirt. Diese Vorschriften beziehen sich auf die Einrichtung solcher Stahlheerde, in denen, wie es am häufigsten geschieht, graues oder weifses rohschmelzendes Eisen verfrischt wird, nämlich kohlenstoffreicheres Roheisen, welches durch blofses Niederschmelzen noch nicht völlig zu Stahl umgewandelt werden kann, und daher längere Zeit der Oxydation auf dem Frischboden ausgesetzt werden muss. Wendet man dagegen weifses gaarschmelzendes Roheisen an, d. h. solches, das durch einfaches Einschmelzen von seinem geringeren Kohlenstoffgehalte schon eine hinreichende Menge einbüfst, so hat der Heerd gewöhnlich etwas veränderte Dimensionen. Wesentlicher als diese Veränderung ist es bei solchen Heerden, dass die Form fast horizontal und 8 Zoll über dem Frischboden angebracht ist. Die Abweichungen, welche in dem Feuerbau von Stahlheerden und gewöhnlichen Frischheerden stattfinden, sind alle darauf begründet, dass beim Frischen des Roheisens zu Stahl natürlicher Weise keine so starke Oxydation hervorgebracht werden darf, als beim Frischen des Roheisens zu Stabeisen. Deswegen geschieht auch der erstere Process, wie der praktische Ausdruck dafür lautet, hauptsächlich unter und neben, der andere dagegen über und in dem Winde. Während man bei der Stabeisenerzeugung das einzuschmelzende oder aufgebrochene Eisen stets auf die Kohlen, oberhalb des aus der Form kommenden Windstromes, legt, und es langsam mitten durch diesen niederschmelzen lässt, wird das zur Stahlgewinnung bestimmte Eisen meist in möglichst grofser Entfernung von der Form, aber doch dieser gegenüber, dicht bei dem Gichtzacken, und zwar in mehreren kleineren Portionen nach einander, aufgesetzt und schnell zum Einschmelzen gebracht. Eben deswegen, damit das bei dem Gichtzacken aufgesetzte Eisenstück durch eine hinreichend dicke Kohlenschicht von der Form getrennt werde, ist die Breite der Stahlheerde um einige Zoll gröfser als die gewöhnlicher Frischheerde. Weniger tief müssen aber erstere aus dem Grunde seyn, dass die Oberfläche des eingeschmolzenen, noch nicht völlig zu Stahl gewordenen Eisens nicht zu weit von der Form entfernt liegen darf, weil sonst eine zu geringe Oxydation hervorgebracht würde. Darum giebt man auch der Form eine gröfsere Neigung, um diese Wirkung auf die Oberfläche der eingeschmolzenen Masse zu begünstigen. Dass bei gaarschmelzendem Roheisen alle diese Vorkehrungen nicht nothwendig, ja sogar nicht zweckmäfsig sind, ist leicht einzusehen. Die geringe Menge Kohlenstoff, welche solches Eisen zu verlieren hat, um zu Stahl zu werden, oxydirt sich beinahe völlig während des Einschmelzens, und sobald die geschmolzene oder doch erweichte Eisenmasse den Boden des Frischraumes erreicht hat, soll sie der ferneren Oxydation so viel als möglich entzogen und hauptsächlich nur hinreichend warm erhalten werden, um mit einer neuen Portion später aufgesetzten und zu Stahl gewordenen Eisens zusammenzuschmelzen. Deswegen hat die Form bei dieser Art des Stahlfrischens eine horizontale Lage, und der Frischraum muss etwas tiefer vorgerichtet werden, als wenn man rohschmelzendes Eisen zu Stahl verfrischt.

Der praktische Hergang bei der Schmelzstahl-Bereitung aus roh-

schmelzendem Roheisen ist, der Hauptsache nach, folgender. Ein 24—25 Pfd. wiegendes Roheisenstück wird dicht am oberen Ende des Gichtzackens, der Form gegenüber, senkrecht in die Kohlen gestellt. Der Windstrom trifft dasselbe also, wegen der Neigung der Form, nicht unmittelbar, sondern erhitzt es, bei seinem Zurückprallen von dem Gichtzacken, von unten auf. Der schnelle Gebläsewechsel bewirkt ein baldiges Einschmelzen, und nur beim Niedertropfen wird das geschmolzene Eisen auf sehr kurze Zeit der unmittelbaren, aber durch die dazwischen liegenden Kohlen geschwächten, oxydirenden Wirkung des Windstromes ausgesetzt. Dies kann man aber keine Behandlung im, ebenso wenig wie das Erhitzen des oben bei dem Gichtzacken eingesetzten Roheisenstückes eine Behandlung über dem Winde nennen, weil der Aufenthalt des Eisens an diesen Orten nicht, wie es beim Stabeisen-Frischen der Fall ist, durch die Manipulation des Arbeiters verzögert wird. Nach geschehener Einschmelzung untersucht der Arbeiter mittelst einer Brechstange den Aggregat-Zustand der eingeschmolzenen Masse. Zeigt sie sich völlig flüssig, so wird sie umgerührt und eine Quantität Gaarschlacke aufgegeben, wodurch sie bald eine breiige Consistenz erlangt. Sogleich wird mit dem Niederschmelzen eines zweiten, während dieser Operation bereits vorgewärmten Roheisenstückes angefangen, das gewöhnlich gröfser als das zuerst angewendete ist, und etwa 30 Pfd. wiegt. Durch das Niedergehen der geschmolzenen Masse dieses zweiten Stückes wird das Eisen auf dem Boden des Heerdes wieder flüssiger, und man giebt ihm daher, durch die vorhin angedeuteten Mittel, ebenfalls eine mehr teigartige Consistenz. Jetzt kommt das dritte etwa 40—50 Pfd. schwere Eisenstück daran, welches bei verstärktem Gebläsewechsel eingeschmolzen werden muss, um abermals die Eisenmasse auf dem Frischboden zum Flusse zu bringen. Diese fängt nun an, eine gewisse Geschmeidigkeit zu erlangen, schweifst sich an die Brechstange, mittelst der das Umrühren bewirkt wird, fest, und die anhaftenden stahlartigen Stücke lassen sich nur schwierig davon trennen. Durch einen sehr verstärkten Gebläsewechsel geräth das noch immer zu viel Kohlenstoff enthaltende Eisen in eine kochende Bewegung, indem sowohl Wind als Gaarschlacke bei dieser hohen Temperatur eine verstärkte oxydirende Wirkung erlangen. Der Arbeiter findet bei dem stets fortgesetzten Rühren, durch die fortschreitende Gaare des Eisens und dessen damit in Verbindung stehender Strengflüssigkeit, endlich einen solchen Widerstand, dass er es einstellt und zum Einschmelzen eines vierten etwa 30 Pfd. schweren Stückes schreitet. Auf dieselbe Weise kommt noch ein fünftes eben so grofses, und zuweilen auch noch ein sechstes daran. Nach jedem Einschmelzen wird bis zur eintretenden Steifheit gerührt. Das vierte Roheisenstück wird in der Regel etwas vom Gichtzacken entfernt, näher gegen die Mitte des Frischraumes, das fünfte aber ganz in die Mitte desselben eingesetzt, und das sechste, im Fall ein solches angewendet wird, ebenfalls. Da nämlich das Eisen in der Mitte des Heerdes, wo das Umrühren am ungehindertsten von Statten geht und also eine desto vollkommnere Wirkung hat, leicht zu gaar, d. h. zu stabeisenartig wird, so ist es gut, wenn vorzugsweise dieser mittlere Theil der Masse mit dem roheren Eisen der zuletz niedergegangenen Schmelzstücke in Berührung kommt. Ist die ganze zu einem Frischen bestimmte, in der Regel 1½ Ctr. betragende Quantität Roheisen eingeschmolzen, so be-

Digitized by Google

urtheilt der Arbeiter, durch Untersuchung vermittelst der Brechstange, den Zustand des ganzen Stahlkuchens und bestimmt danach, ob der Process als beendigt anzusehen oder noch eine Zeitlang mit der Behandlung des Stahls unter der Kohlendecke fortzufahren sey. Ist die Masse ganz hart anzufühlen, was von der Bildung einer stabeisenartigen Kruste herrührt, so kann sie als gaar betrachtet werden. Das Gebläse wird alsdann sogleich abgestellt, der Frischraum über dem Stahlkuchen geräumt und letzterer mit Hülfe von Brechstangen aus dem Heerde gehoben. Noch in glühendem Zustande bringt man ihn unter den Hammer, und giebt ihm hier, durch ein aufgelegtes scharfkantiges Eisen (Setzeisen) 3 bis 4 durch seinen Mittelpunkt gehende, diametrale Einschnitte, durch welche es leicht wird, ihn in 6—8 gleich grofse Stücke zu theilen. Ein jedes dieser Stücke ist an seinem breiten Ende, welches einen Theil der Peripherie des Kuchens ausmachte, gewöhnlich noch etwas roheisenartig, während es an seiner Spitze, welche im Centrum des Kuchens lag, mitunter aus gutem, mitunter aber auch aus stabeisenartigem Stahle besteht. Wird daher ein solches in seinen verschiedenen Theilen ungleich beschaffenes Stück im schweifswarmen Zustande auf zweckmäfsige Art unter dem Hammer behandelt, und darauf zu einem Stabe ausgereckt, so geschieht eine Mengung der in verschiedenem Grade gekohlten Eisentheile und es erfolgt, je nachdem ein richtiges Verhältniss derselben stattfand oder nicht, ein mehr oder weniger guter Stahl. Kohlenaufgang und Eisenverbrand sind bei diesem Processe sehr bedeutend. Ersterer beträgt für 100 Pfd. Rohstahl (in Kuchen) 35—36 Cub.-F. Preufs. Holzkohlen, letzterer 25—33 Procent. — Das Stahlfrischen aus weifsem, kohlenstoffarmem, gaarschmelzendem Roheisen geschieht auf ganz ähnliche Art, wie eben beschrieben, und es ist hauptsächlich nur die bereits angedeutete, veränderte Heerdconstruction, welche das einschmelzende, besonders aber das eingeschmolzene stahlartige Eisen vor zu starker Oxydation bewahrt. Gewöhnlich werden bei diesem Processe nur 3—4 Roheisenstücke, mit einem Gesammtgewichte von circa $1\frac{1}{2}$ Ctr. nach einander eingeschmolzen, und zu diesem Zwecke nicht lose in die Kohlen gestellt, sondern einzeln in eine Zange gefasst, welche man in den Frischraum nachrückt, in dem Mafse als das Eisen abschmelzt. Der Kohlenverbrauch ist bei diesem Stahlfrischen geringer als beim vorigen; er beläuft sich für 100 Pfd. erzeugten Rohstahl nur etwa auf 28 Cub.-F. Der Eisenabgang beträgt 10, höchstens 14 Procent. — Die erste der beiden beschriebenen Stahl-Frischmethoden wird besonders in Nord-, die zweite in Süd-Deutschland angewendet. Wo man im Besitze eines hinreichend reinen Roheisens ist und geübte Arbeiter hat, wird ein sehr brauchbarer Rohstahl auf solche Weise gewonnen werden können. Der Ausfall einer jeden Schmelzstahl-Erzeugung bleibt jedoch stets einer gewissen Unsicherheit unterworfen, wodurch bald ein mehr roheisenartiger, bald ein dem Stabeisen nahe stehender Stahl erhalten wird, eine Unsicherheit, welche aber auch bei der hiernächst zu beschreibenden Stahl-Bereitungsart, der Cementstahl-Gewinnung, mehr oder weniger stattfindet, und sich schwerlich jemals durch irgend ein Mittel ganz heben lassen dürfte.

Die Gewinnung des Cement- oder Brennstahls beruht auf der Thatsache, dass ein in Kohlenpulver eingepacktes und vor starkem Luftzutritte bewahrtes Stabeisenstück, wenn es, sammt dieser

Digitized by Google

Umhüllung, der Weifsglühhitze ausgesetzt wird, nach und nach mehr Kohlenstoff aufnimmt und sich endlich in Stahl verwandelt. War das angewendete Stabeisenstück von grofsen Dimensionen oder wurde das Glühen nicht hinreichend lange fortgesetzt, so findet man nach dem Erkalten und Zerschlagen desselben nur die seiner Oberfläche am nächsten gelegenen Theile in Stahl oder doch in eine stahlartige Masse umgeändert, während der Kern aus wenig oder gar nicht verändertem Stabeisen besteht, welches letztere man leicht durch seine hellere Nüance von dem dunkleren Stahle unterscheidet. Es beweist dies also, dass das Eisen während dieser Behandlung einen Theil Kohlenstoff aus dem umgebenden Kohlenpulver in sich aufnahm, und zwar zuerst an seiner Oberfläche, nach und nach aber auch an tiefer liegenden Stellen. Dies Phänomen hat auf den ersten Blick etwas Räthselhaftes, weil hier, gegen den alten Spruch: *corpora non agunt nisi soluta,* zwei feste Körper auf einander chemisch gewirkt und sich chemisch mit einander verbunden zu haben scheinen. So ist es aber in der That nicht. Erstens befand sich das Stabeisen, als es weifsglühte, in keinem festen, sondern in einem stark erweichten Zustande, und zweitens ist es durchaus nicht bewiesen, dass es Kohlenstoff in fester Gestalt war, welcher unmittelbar auf das Eisen einwirkte. Schon der erste Umstand für sich genügt, um zu zeigen, dass hier wenigstens nicht von zwei festen Körpern die Rede seyn kann; dass derselbe aber sehr wesentlich bei der Cementstahl-Bildung ist, geht daraus hervor, dass man durchaus keinen Stahl erhält, wenn man das erwähnte Experiment in der Rothglühhitze vornimmt, bei welcher Temperatur das Eisen nicht jenen erweichten Zustand besitzt. Ferner aber ist es bekannt, dass thönerne Kasten, in denen die Bereitung des Cementstahls geschieht, keinesweges so dicht sind, dass ihre Wände, namentlich in einer ihre Poren erweiternden starken Glühhitze, nicht Gasarten durchlassen sollten. Als völlig ausgemacht kann es daher betrachtet werden, dass die in Kohlenpulver eingepackten Stabeisenstäbe sich während der Glühhitze fortwährend in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas befinden. Diese Gasart ist es aber, welche die Kohlung des aus den Erzen reducirten, allein noch nicht geschmolzenen Eisens im Schachte des Hohofens verursacht; warum sollte man derselben also keine gleiche Wirkung auf die weifsglühenden Stabeisenstücke im Cementirkasten zutrauen? Das Kohlenoxydgas kommt hier theils mit der Oberfläche des Eisens in Berührung, theils dringt es vielleicht auch bis zu einer gewissen Tiefe in die erweichte und dadurch poröser gewordene Eisenmasse ein. Letzteres braucht man aber gar nicht einmal anzunehmen, denn der ganze Cementations-Process ist schon vollkommen erklärt, sobald man nur nachgewiesen hat, auf welche Weise die äufserste Oberfläche der Stabeisenstücke einen gröfseren Kohlenstoffgehalt erreicht. Dass sich letzterer nach und nach, durch die Beweglichkeit der Molecüle des erweichten Eisens, auch in's Innere der Masse fortpflanzen muss, ist keinem Zweifel unterworfen. Wahrscheinlich entsteht an der Oberfläche ein höheres Caburet des Eisens, welches, durch die Einwirkung der zunächst darunterliegenden Stabeisenschicht, letztere zu einem niederen, aber mehr Kohlenstoff als gewöhnliches Stabeisen enthaltenden Carburete umändert, während sich die Oberflächenschicht wieder mit Kohlenstoff sättigt, und so fort. Uebrigens braucht es gar nicht geleugnet zu werden, dass an der Stelle, wo ein Stück weifs-

Digitized by Google

glühende Kohle weifsglühendes Stabeisen berührt, eine Verbindung beider Körper vor sich gehen könne; denn, dass ein flüssiger oder doch erweichter und ein fester Körper chemisch auf einander zu wirken vermögen, namentlich wenn grofse Affinität oder ein hoher Hitzgrad eine solche Einwirkung unterstützt, kann mit mehrfachen Beispielen belegt werden.

Schon aus der Theorie des Cementations-Processes ergiebt es sich, dass ein Stück cementirtes Stabeisen fast stets an seiner Oberfläche einen gröfseren Kohlenstoffgehalt besitzen wird als in seinem Innern; immer braucht dies aber keinesweges der Fall zu seyn. Die Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff durch die Cementation hat nämlich ihre Grenze; setzt man also das Cementiren so lange fort, bis auch der innerste Kern der angewendeten Stabeisenstücke das Maximum des Kohlenstoffgehaltes erreicht hat, so wird man allerdings eine gleichförmige Masse erhalten, die aber nun nicht länger guter Stahl ist, sondern dem Roheisen nahe steht. Diese Masse ist sehr spröde und locker, sieht aber völlig homogen aus; wird sie geschmolzen und darauf langsam erstarren gelassen, so erhält man ein graues Roheisen mit ausgeschiedenen Graphitblättchen. Es würde also durchaus nicht praktisch seyn, den Cementations-Process so lange fortzusetzen, bis jene Gleichartigkeit der Eisenmasse erreicht wäre; nur muss es vermieden werden, dass die cementirten Stücke nicht einen Kern von ganz unverändertem Stabeisen behalten. Wie man solche Stahlstäbe, die einen nach innen zu abnehmenden Kohlenstoffgehalt besitzen, ohne aber einen Stabeisenkern zu haben, in homogenen Stahl umwandelt, davon soll später die Rede seyn.

Zur Gewinnung eines guten Cementstahls ist es vor allen Dingen erforderlich, dass man dazu das möglichst reinste Stabeisen anwendet, weil der Stahl, wie schon bei den Eigenschaften desselben erwähnt wurde, noch empfindlicher gegen alle schädlichen Beimengungen ist, als das Eisen. Ferner darf das Stabeisen nicht zu weich oder, mit anderen Worten, nicht zu kohlenstoffarm seyn, weil nicht allein eine verhältnissmäfsig längere Zeit dazu gehört, bis solches Eisen die erforderliche Menge Kohlenstoff in sich aufgenommen hat, sondern weil die Stahlwerdung desselben noch durch den Umstand verzögert wird, dass kohlenstoffarmes Eisen in der Weifsglühhitze schwerer erweicht, als kohlenstoffreicheres. Ein hartes, körniges, dabei aber zugleich sehr dehnbares und auf dem Bruche sehniges Stabeisen eignet sich am besten zur Cementstahl-Fabrication. Die Breite und Länge der Stäbe ist ziemlich gleichgültig, und richtet sich nach der Gröfse der Cementirkasten und anderen localen Verhältnissen; nicht so ist es aber mit der Dicke derselben, welche einen halben Zoll nicht überschreiten sollte, sobald man einen feineren Stahl gewinnen und die Cementation nicht allzu lange fortsetzen will. Nur bei Erzeugung gröberer Stahlsorten pflegt man Stäbe von $^3/_4$ Zoll Dicke anzuwenden. Die herkömmliche Breite der Eisenstäbe beträgt $1^1/_4$—2 Z., und hinsichtlich ihrer Länge ist nur zu beobachten, dass dieselbe wenigstens $^1/_{40}$—$^1/_{60}$ geringer als die Länge der Cementirkasten im Lichten ist. Da sich nämlich Stahl etwa um $^1/_{120}$ seiner Länge in der Glühhitze ausdehnt, so würden längere Stäbe entweder die Cementirkasten zersprengen, oder doch fast die Wände derselben berühren. Die zum Cementiren bestimmte Kohle, in welcher die Stäbe eingepackt werden, darf nicht zu feinem Staube,

sondern nur gröblich gepulvert seyn, widrigenfalls die Cementirung erschwert und der Process verzögert wird. Diese Erfahrung beweist es, dass es durchaus auf keine unmittelbare Berührung des weifsglühenden Eisens mit der Kohle ankommt, denn sonst müsste gerade der entgegengesetzte Fall stattfinden. Staubförmiges Kohlenpulver legt eines Theils der Circulation der Gase, anderen Theils aber der Wärmeleitung zu viel Hindernisse in den Weg. Wollte man sich dagegen ganz grober Kohlenstücke bedienen, so würde eine zu grofse Gascirculation, Bildung von Kohlensäure und folglich verzögerte Stahlbildung eintreten. In der Regel wendet man nicht reines Kohlenpulver an, sondern ein Gemenge aus diesem mit 10 Procent Asche und 2—3 Procent Kochsalz. Dieser Gebrauch scheint nicht, wie es vielleicht auf den ersten Blick den Anschein hat, ein Ueberbleibsel älteren Kunst-Aberglaubens zu seyn, sondern wirklich seinen guten Grund zu besitzen, wie Erfahrungen der neueren Zeit bewiesen haben. Dass die Kieselerde der Asche auf das Kochsalz wirkt und dadurch eine geringe Chlorentwickelung zu Wege bringt, ist sehr glaubhaft. Die Gegenwart einer geringen Menge von Chlor in den Cementirkasten muss aber wirklich gute Folgen haben. Sehr häufig ist nämlich die Oberfläche der Stabeisenstäbe mit einer zwar dünnen aber dichten Oxydschicht überzogen, welche also durch Einwirkung des Kohlenoxydgases erst reducirt und dann aus dem Zustande des reinen Eisens in den eines Carburets übergeführt werden muss, welches Kohlenstoff genug besitzt, um der darunter liegenden, dünnen Eisenschicht Kohlenstoff abtreten zu können. Zu dieser Operation wird aber Zeit erfordert. Hätte die Oberfläche der Eisenstäbe aus reinem Stabeisen bestanden, so wäre der Zeitpunkt, bei welchem das Eindringen des Kohlenstoffs in das Innere der Eisenmasse geschah, offenbar früher eingetreten. Bei der Entwickelung von Chlor wird nun die Oberfläche der Stäbe sehr wahrscheinlich gebeizt und dadurch von dieser hindernden Schicht befreit, so dass die Stahlbildung sogleich vor sich gehen kann. Eine gröfsere Menge Kochsalz als die angegebene zum Cementirpulver zu setzen, ist jedoch nicht rathsam, weil es scheint, als wenn dadurch kleine Mengen Chlor im Stahle zurückblieben, und denselben zwar härter aber auch spröder und zu gewissen Anwendungen unbrauchbarer machen. Durch die mehrfach hervorgehobene wichtige Rolle, welche die Oberfläche, die äufserste Molecül-Schicht, der Eisenstäbe bei der Cementation spielt, indem sie gewissermafsen die Haupt-Handlangergeschäfte zur Weiterbeförderung des Kohlenstoffs verrichtet, ist es einleuchtend, dass es viel darauf ankommt, nicht zu stark gerostete Eisenstäbe anzuwenden, selbst auch wenn man Asche und Kochsalz unter das Cementirpulver mischt. Durch Beizen in einer Lauge (wie sie z. B. bei der Verzinnung der Eisenbleche angewendet wird) vorbereitete Eisenstäbe, wenn ihre Darstellung nicht zu viel Kosten verursacht, werden offenbar am zweckmäfsigsten seyn, und man könnte dann sicher den Zusatz von Kochsalz ersparen, vielleicht aber auch die Asche weglassen.

Die Oefen, in welchen man die mit Eisenstäben und Cementirpulver gefüllten Kasten erhitzt, sind im Grundrisse länglich viereckig. Von den vier Umfassungs-Mauern wird ein flaches Gewölbe getragen, aus welchem mehrere Zugöffnungen in einen grofsen Rauchmantel münden, der sich allmälig in einen kurzen Schornstein verjüngt. Durch

die ganze Länge des Ofens, von beiden betreffenden Seitenmauern gleichweit abstehend, läuft ein eiserner Rost in solcher Höhe über der Hüttensohle, dass ein zweckmäfsig hoher Aschenfall unter demselben Platz hat. Die Feuer- oder Schür-Gasse über dem Roste ist nach oben entweder ganz offen oder mit einigen, hinreichende Zwischenräume für die Flamme lassenden Bogen aus feuerfesten Steinen überwölbt. Im ersteren Falle stellt man auf jede Seite des Rostes, und zwar auf feuerfeste Unterlagen, einen Cementirkasten, und bewirkt durch zweckmäfsig angebrachte Zugöffnungen, dass beide Kasten an allen Seiten von der Flamme umspielt werden. Im zweiten Falle wendet man entweder nur einen Kasten an, den man mitten auf die gemauerten Bogen stellt, oder deren drei, indem man die anderen beiden auf vorhin angegebene Art placirt. Sowohl zwischen den Wänden der Kasten unter sich, als auch zwischen diesen und den Ofenmauern müssen überall hinreichende, einige Zoll breite Abstände seyn. Der Abstand des oberen Kastenendes vom Gewölbe des Ofens beträgt gewöhnlich zwei oder mehrere Fufse. Die Dimensionen der Kasten selbst, nach denen sich natürlicher Weise die Dimensionen des Ofens richten, oder *vice versa*, können sehr verschieden seyn, besonders was die Länge betrifft. Man wendet Kasten von 6 — 16 F. Preufs. Länge, von 26 — 36 Z. Breite und 28 — 36 Z. Höhe an, mit einer durchschnittlichen Wanddicke von 2 Z. Dieselben müssen aus sehr feuerfestem, nicht zu fettem Thone mit grofser Sorgfalt angefertigt werden. In England bedient man sich hierzu einer gewissen Art plattenförmig spaltbaren Sandsteins. Die Kasten werden leer in den Ofen gebracht, indem man die eine kürzere Seitenwand des Ofens aufbricht. Vorher müssen sie eine solche Brennung erhalten haben, dass sie diesen Transport, ohne Gefahr für ihre Beschädigung, aushalten können. Auf den Boden eines solchen Kastens schüttet man zuerst eine etwa 2 Z. dicke, ebene Schicht von Cementpulver, und vertheilt auf dieser, zwischen solchem Pulver, eine Lage Eisenstäbe auf die Weise, dass sie der Länge des Kastens parallel laufen und auf der hohen Kante stehen. Zugleich müssen die Stäbe unter sich einen Abstand von $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{8}$ Z. haben, und sich den Kastenwänden nirgends bis auf mehr als einen Zoll nähern. Auf diese Schicht kommt eine $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Z. starke Lage Cementpulver, dann abermals eine Stab-Schicht, wieder Cementpulver, und so fort, bis nur noch ungefähr 6 Zoll der Kastenhöhe ungefüllt übrig sind, welche man gewöhnlich mit schon gebrauchtem Cementpulver vollschüttet, und darauf den Kasten mit seinem Deckel verschliefst. Will man keinen Deckel anwenden, so schüttet man Sand oder gepulverten feuerfesten Thon in hinreichender Dicke auf den gefüllten oder doch fast gefüllten Kasten. Ein jeder Kasten ist an einer seiner kürzeren Seiten mit einer Oeffnung versehen, welche einer ähnlichen Oeffnung in der einen kürzeren Ofenmauer entspricht; beide werden während des Processes verschlossen gehalten und nur dann geöffnet, wenn man sich durch die Herausnahme eines Probestabes von dem Grade überzeugen will, bis zu welchem die Stahlbildung vorgeschritten ist. Das Anfeuern eines besetzten Ofens muss sehr allmälig geschehen, namentlich um das Springen der Thonkasten zu verhindern, was stets einen Verlust von Stahl nach sich zieht, indem zu viel und zu sauerstoffhaltige Gasarten durch den entstandenen Riss eindringen und entweder einen Theil der Eisenstäbe ganz verschlacken oder doch die Stahlbildung sehr erschweren. Nach 2 — 4

Tagen pflegt der Ofen den zur Cementation erforderlichen Hitzgrad erreicht zu haben. Die fernere Dauer des Brandes richtet sich alsdann ganz nach der Beschaffenheit, welche die von Zeit zu Zeit herausgenommenen Probestäbe zeigen. Bemerkt man keinen Kern von unverändertem Stabeisen an denselben, sondern eine feinkörnige, graue Bruchfläche, so wird mit dem Feuern sogleich nachgelassen und bald ganz aufgehört. Alle Oeffnungen, durch welche Luft in den Ofen strömen könnte, werden geschlossen, damit eine sehr allmälige Abkühlung eintritt, welche sowohl das Ofengemäuer als namentlich die Kasten vor dem Springen bewahrt. Die ganze Dauer des Processes richtet sich nach der Gröfse der Oefen, der Art des angewendeten Brennmaterials und nach mancherlei anderen Umständen; sie kann mitunter nicht viel mehr als 4, oft aber auch 10 — 12 Tage betragen. Bei Oefen mittlerer Gröfse, die auf einen Einsatz von 40 — 50 Ctr. Stabeisen berechnet sind, ist eine Woche gewöhnlich vollkommen hinreichend. Solche Oefen scheinen übrigens, in ökonomischer Hinsicht, sich am vortheilhaftesten zu bewähren. Hat sich der Ofen, im Laufe von einigen Tagen, so weit abgekühlt, dass es den Arbeitern möglich wird, hineinzugehen, so wird er an derselben Stelle aufgebrochen, wie früher beim Einsetzen der leeren Kasten, und die Stahlstäbe so wie das Cementirpulver werden herausgenommen. Die Stäbe zeigen nun eine völlig blanke mehr oder weniger mit Blasen besetzte Oberfläche; daher der Name Blasenstahl. Diese Blasen sind keinesweges eine Folge des eigentlichen Cementirens, sondern die Eisenstäbe würden sich mit denselben auch bedeckt haben, wenn man sie in irgend einer anderen unschmelzbaren, pulverförmigen Masse geglüht hätte, als Kohlen- oder Cementir-Pulver. Sie rühren offenbar von kleinen Quantitäten verschlackten Eisens her, welche sich im Innern des Stabeisens befanden und in der Weifsglühhitze oxydirend auf den Kohlenstoffgehalt des letzteren einwirken, wodurch Kohlenoxydgas entwickelt wurde, das sich mit Gewalt einen Ausweg zu erzwingen suchte und dadurch die blasenförmigen Erhöhungen hervorbrachte. Das Gewicht der sämmtlichen Stäbe hat, durch ihre Verwandlung in Stahl $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$, im Durchschnitte etwa $\frac{2}{5}$ Procent zugenommen, sobald das angewendete Eisen nicht zu sehr gerostet war. Die Stahlmasse zeigt sich sehr spröde, ohne aber eine entsprechende Härte zu besitzen. Sobald die Stäbe daher keinen Eisenkern besitzen, können sie leicht in Stücke zerschlagen werden. — Die Gewinnung des Cementstahls ist unleugbar ein vollkommnerer, wenn allerdings auch mehr kostspieliger Process als die des Schmelzstahls; nicht allein weil das Material zu ersterer besser ausgesucht werden kann, sondern auch weil man den Gang des Processes mehr in seiner Gewalt hat. Zugleich können die erhaltenen Stahlstäbe einer genauen Sortirung unterworfen werden, durch welche es möglich wird, bei der weiteren Verarbeitung derselben, die passendsten Stücke zusammenzubringen und dadurch die Bildung eines Stahls von gewünschten Eigenschaften zu befördern. — In England wird Cementstahl an einigen Orten auf eine andere Art als die eben beschriebene gewonnen. Man legt Eisenstäbe in grofse eiserne Röhren, welche inwendig mit einem Ueberzuge von feuerfestem Thon versehen sind, und leitet bei einer starken Glühhitze ölbildendes Gas (Kohlenwasserstoff im Maximum von Kohle) durch diese Röhren, in denen die Eisenstäbe so auf Unterlagen vertheilt sind, dass sie einander nicht berühren und

Digitized by Google

dem Gase hinreichenden Raum zum Durchströmen lassen. Bekanntlich hat das ölbildende Gas die Eigenschaft, in der Glühhitze decomponirt zu werden, und die Hälfte seines Gehaltes an Kohlenstoff in pulverförmiger Gestalt abzusetzen. Die Cementirung geschieht also hier durch ganz reinen Kohlenstoff, wodurch es glaubhaft wird, dass auf diese Weise ein vorzüglich reiner Stahl erhalten werden kann. Allerdings muss vorausgesetzt werden, dass das ölbildende Gas vollkommen frei von schädlichen Beimengungen sey, namentlich von schwefelhaltigen Gasen. Dies kann aber wohl nur sehr selten oder vielleicht nie der Fall seyn, wenn man dasselbe durch Verkoakung von Steinkohlen erzeugt. Besser ist es daher, wie Vismara vorgeschlagen hat, das Kohlenwasserstoffgas durch Zersetzung von Talg oder anderen Fettarten in der Glühhitze zu entwickeln. Gewiss liefse sich hierzu auch sehr harzreiches Holz, Pech u. s. w. anwenden. Es scheint übrigens nicht, als wollte diese, zuerst von Mac Intosh ausgeführte Gas-Cementirmethode grofsen Eingang finden, möglicher Weise, weil dieselbe mancherlei Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung haben mag und die erforderlichen Kosten nur bei Fabricirung der feinsten Stahlsorten gedeckt werden können. —

Sowohl der Schmelzstahl, in dem Zustande, wie er im Stahl-Frischheerde gewonnen wird, wie auch der aus dem Cementirkasten kommende Cementstahl geben kein Product ab, welches ohne weitere Vorbereitung als Stahl angewendet werden könnte. Beide sind nur ein roher Stahl, Rohstahl, welcher an verschiedenen Stellen seiner Masse eine verschiedenartige, theils bessere, theils schlechtere Beschaffenheit besitzt. Die Aufgabe der Stahl-Raffinirung ist es, den Rohstahl in eine möglichst homogene, fein krystallinische Masse umzuwandeln, welche alle Eigenschaften eines guten Stahls an sich trägt. Zum Theil, aber nicht in hohem Grade, wird dies schon erreicht, wenn der aus dem Frischheerde gehobene Schmelzstahl-Kuchen, auf die früher angegebene Art, in Stücke zerhauen, jedes Stück zweckmäfsig unter dem Hammer behandelt und zu einem Stabe ausgereckt wird; und ebenso verbessert sich die Qualität des rohen Cementstahls, wenn man die einzelnen Stäbe schweifswarm macht und ausschmiedet. Dieses erste Ausschmieden des Rohstahls wird gemeiniglich das Plätten desselben genannt. Die Breite der hierdurch erhaltenen Schienen beträgt meist nicht viel unter $1\frac{1}{2}$ Zoll, ihre Länge ist, als unwesentlich, sehr verschieden, und ihre Dicke sollte so gering als möglich seyn. Die geplätteten, rothglühend vom Hammer kommenden Stäbe werden in Wasser geworfen, durch welche beschleunigte Abkühlung einige in Stücke zerspringen, während andere ganz bleiben. Nun folgt die Operation des Gerbens. Zwischen zwei der gröfseren Stahlstäbe werden so viel kürzere Stücke gelegt, dass das ganze Paquet, die Garbe, eine Dicke erlangt, als wenn man 6 oder 8 ganze Stäbe mit ihren breiten Seiten an einander gefügt hätte; im Falle dass kleinere Stücke mangeln, legt man die genannte Anzahl ganzer Stäbe zusammen. Die Garbe wird mit einer zweckmäfsig hierzu construirten Zange gepackt und auf einem Schmiede- oder Frischheerde zur Schweifshitze gebracht, worauf ein Ausschmieden zu etwa $1\frac{1}{2}$zölligen Quadratstangen erfolgt. Hierdurch erhält man den einmal raffinirten Stahl. Soll derselbe noch ein oder mehrere Male raffinirt werden, so wird eine solche Stange in der Mitte mit dem Setzeisen überhauen, mit ihren

Digitized by Google

Enden zusammengebogen und abermals ausgereckt, welcher Process alsdann noch einige Male wiederholt werden kann. Da jedoch jede einzelne Raffinirung nicht allein mit Brennmaterial-Aufgang, sondern auch mit Eisenverbrand verknüpft ist, und da man zuletzt Gefahr läuft, einen verbrannten, stabeisenartigen Stahl zu erhalten, so ist die oftmalige Wiederholung dieser Operation keinesweges anzurathen. Weit besser thut man, die Plätt-Schienen so dünn als möglich darzustellen, eine gröfsere Menge derselben über einander zu legen, und das Raffiniren nur allenfalls einmal zu wiederholen. So einfach, wie die Darstellung des raffinirten Stahls nach dieser Beschreibung erscheint, ist dieselbe übrigens nicht, indem dazu sehr geübte Arbeiter erfordert werden, welche namentlich eine grofse Fertigkeit besitzen müssen, aus dem Ansehn der Bruchflächen die Beschaffenheit der einzelnen Stahlstücke zu beurtheilen, um sie hiernach zweckmäfsig zu einer Garbe zusammenzulegen. Indem nämlich das Gerben dazu dienen soll, verschiedene Stahlstücke, von denen einige zu weich, andere zu hart, d. h. zu kohlenstoffarm oder zu kohlenstoffreich sind, gewissermafsen zusammenzukneten, und dadurch eine mittlere aber gute Beschaffenheit des vereinigten Materials hervorzubringen, so würde dieser Zweck mehr oder weniger verfehlt werden, wenn man die Garben ohne Ueberlegung und Auswahl bilden wollte. Ferner muss das Augenmerk des Arbeiters darauf gerichtet seyn, beim Schweifsen der Garben den Stahl so viel als möglich vor zu starkem Abgang oder gar vor Verbrennung zu schützen. Als gutes Hülfsmittel in dieser Hinsicht dient das Bestreuen des Stahls mit fein gepulvertem, gebranntem Thon, der die Bildung einer Schlackendecke verursacht, welche nicht allein Eisen und Kohlenstoff vor dem Verbrennen sichert, sondern auch das Zusammenschweifsen der einzelnen Stäbe bedeutend erleichtert.

Anstatt den Rohstahl durch Gerben zu raffiniren, kann die Homogenität seiner Masse auch durch Schmelzung hervorgebracht werden. Solcher Stahl, welcher durch Zusammenschmelzen von Rohstahlstücken erhalten worden ist, heifst Gussstahl. Hauptsächlich pflegt man hierzu den rohen Cementstahl anzuwenden, und es giebt in England viele Stahlfabriken, welche nur Cementstahl bereiten, um ihn zu Gussstahl umzuschmelzen. Es ist nämlich eine Eigenthümlichkeit des Cementstahls, dass sich derselbe weit weniger zum Gerben eignet als der rohe Schmelzstahl, indem sich sein Kohlenstoffgehalt in der Weifsglühhitze bedeutend leichter vermindert als es bei letzterem der Fall ist. Ohne Zweifel ist die Verbindung zwischen Kohle und Eisen im Cementstahle weniger innig als im Schmelzstahle. Das Zusammenschmelzen der zu kleinen Stücken geschlagenen Stahlstäbe ist ein in chemischer Hinsicht sehr einfacher Process, bei welchem es besonders auf einen sehr gut ziehenden Windofen und sehr feuerfeste Tiegel ankommt. Letztere, welche fast nie gröfser angefertigt werden, als dass sie 50 bis 60 Pfd. Preufs. Stahl fassen können, sind entweder die bekannten Graphit-(Ipser-) Tiegel, oder sie werden aus einer Masse angefertigt, welche aus 2 Volumtheilen feuerfestem Thon und 1 Thl. Koakspulver besteht. Anstatt des Koakspulvers kann, noch besser, Graphit angewendet werden. Ein solcher mit Stahlstücken gefüllter Tiegel wird in der Regel in einem Windofen erhitzt, in welchem nur ein Tiegel Platz hat. Die Feuerung geschieht durch Koaks. In England hat man auch Gussstahl-Schmelzöfen, in denen 4 Tiegel zugleich, 2 auf jeder Seite

Digitized by Google

eines Rostes durch die Flamme von Steinkohlen erhitzt werden. Statt eines Windofens kann man natürlicher Weise einen Gebläseofen anwenden, und zwar den Sefström'schen gewiss am vortheilhaftesten. Die Stahlstücke im Tiegel mit einem Flusse zu bedecken ist nicht nöthig, sobald man den Tiegel gut mit einem Deckel verschliefst. Will man aber einen Fluss anwenden, so giebt es hierzu kaum einen besseren und einfacheren als reines, metallfreies Glaspulver, allenfalls mit etwas Borax vermengt. Beim Ausgiefsen des geschmolzenen Stahls in die eisernen Formen ist eine Flussdecke aber stets hinderlich, und es ist daher am zweckmäfsigsten, dieselbe ganz fortzulassen, namentlich wenn man den Stahl in Oefen schmelzt, in denen die Tiegel ganz vom Brennmateriale umgeben sind, also keine Oxydirung der Oberfläche des geschmolzenen Stahls zu befürchten steht.

Ein Mittel zur Verbesserung des Gussstahls, über dessen Wirksamkeit aber verschiedene Meinungen herrschen, soll die Legirung desselben mit geringen Quantitäten einiger Metalle seyn. Nach Faraday's und Stoddart's Versuchen soll Stahl, welcher mit 0,2 Procent Silber, 1 — 2 Pr. Platin (auch Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium) oder 1 — 3 Pr. Chrom legirt ist, sehr vorzügliche Eigenschaften besitzen. Der Platinstahl ist besonders durch seine Eigenschaft ausgezeichnet, dem Rosten in weit geringerem Grade ausgesetzt zu seyn als anderer Stahl. Die anderen legirten Stahlarten sollen eine Härte haben, welche selbst noch die des besten ostindischen Wootz (s. d.) übertrifft; vorzüglich wird der Rhodiumstahl in dieser Hinsicht gerühmt. Der Chromstahl erhält durch Aetzung seiner Oberfläche einen sehr schönen Damast. Karsten bezweifelt, dass das Silber im Silberstahl wirklich chemisch mit dem Stahle verbunden sey, indem es sich, in gröfserer Quantität als 0,2 Procent zugesetzt, erkennbar beim Erkalten des geschmolzenen Stahls ausscheidet. Mit Platin, Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium scheint Stahl dagegen in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden zu können, und es entstehen dadurch Legirungen, welche gewiss praktische Wichtigkeit erlangen würden, wenn jene Metalle nicht allzu kostbar wären. *Th. S.*

Eisen, Bestimmung desselben. Zur quantitativen Bestimmung des Eisens wird dasselbe stets als Oxyd gefällt und gewogen, mag es nun in der zu untersuchenden Substanz schon als Oxyd oder als Oxydul oder Metall enthalten sein. Man sucht zunächst es in Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst zu erhalten. Enthält die Auflösung noch einen Theil oder alles Eisen als Oxydul, so muss dieses vor der Fällung in Oxyd verwandelt werden, dadurch, dass man die Auflösung zum Sieden erhitzt und nach und nach concentrirte Salpetersäure ihr zusetzt, so lange als noch rothe Dämpfe entweichen und bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so ist es vorzuziehen, zur Oxydation des Eisens Chlorgas hineinzuleiten, weil in diesem Falle die Oxydation durch Salpetersäure nur langsam und schwierig bewirkt wird. Nach der vollständigen Oxydation des Eisens wird die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, welches man in einigem Ueberschuss zusetzt. Der rothbraune voluminöse Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, wobei er stark zusammen schwindet. Nach dem Austrocknen wird er in einem Tiegel geglüht, wobei man im Anfange vorsichtig

Digitized by Google

und mit aufgelegtem Deckel erhitzt, weil der Niederschlag oft decrepitirt und dadurch leicht Theilchen desselben herausgeworfen werden können. Das Filter wird verbrannt und die Asche desselben zu dem Oxyd in den Tiegel gelegt. Das Glühen geschieht zuletzt bei Luftzutritt, um jeder Reduction des Oxyds durch Kohle vom Filter oder durch das Ammoniak, welches der Niederschlag enthält und welches beim Glühen entweicht, vorzubeugen. Das geglühte Oxyd wird gewogen und aus seinem Gewichte die Menge des Eisens in der Verbindung berechnet.

Wird statt Ammoniak zur Fällung des Eisenoxyds Kali angewendet, so erhält man den Eisengehalt zu grofs, weil der Niederschlag chemisch gebundenes Kali enthält. Ist daher das Eisenoxyd, um es von anderen Substanzen zu trennen, durch Kali gefällt worden, so muss es wieder in Salzsäure aufgelöst und daraus durch Ammoniak niedergeschlagen werden.

Zur Trennung von anderen Substanzen wird das Eisen in manchen Fällen als Schwefelverbindung gefällt. Dabei ist es gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe dasselbe sich in der Auflösung befindet. Letztere wird dazu, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt und Ammonium-Sulfhydrat in schwachem Ueberschusse zugesetzt. Den entstandenen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen lässt man sich absetzen; bleibt dabei die überstehende Flüssigkeit noch grün gefärbt, wie es vorzüglich bei Gegenwart organischer Substanzen der Fall ist, so rührt dieses von fein zertheiltem in der Flüssigkeit suspendirten Schwefeleisen her, welches in diesem Zustande mit durch das Filter geht. Man muss dann vor dem Filtriren die Flüssigkeit, vor Luftzutritt geschützt, längere Zeit gelinde erwärmen, wodurch das Schwefeleisen sich vollständig absetzt (H. Rose). Der Niederschlag wird hierauf rasch und ohne Unterbrechung abfiltrirt und mit Wasser, dem etwas Ammonium-Sulfhydrat zugemischt worden, ausgewaschen, weil er an der Luft sich rasch oxydirt. Aus diesem Grunde kann man auch nicht aus seinem Gewichte das des Eisens berechnen. Man bringt ihn daher noch feucht mit dem Filter in ein Becherglas und löst ihn in Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung wird filtrirt, mit Salpetersäure oder Chlor behandelt, und dann das Eisen durch Ammoniak als Oxyd gefällt. Sehr geringe Mengen von Schwefeleisen kann man indess durch blofses Glühen im Platintiegel bei Luftzutritt in Oxyd verwandeln.

Um die Oxydationsstufe zu bestimmen, auf der sich das Eisen in einer Verbindung befindet, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Ist die Substanz von der Art, dass das darin enthaltene Oxyd des Eisens durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt wird, so ist es am einfachsten, eine gewogene Menge desselben in einem Strome trocknen Wasserstoffgases zu erhitzen, so lange bis kein Wasser mehr gebildet wird, das erzeugte Wasser auszutreiben, und den Rückstand, nachdem er im Wasserstoffgase erkaltet ist, zu wägen. Der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen verbundenen Sauerstoffs an. In dem Rückstande wird dann der Eisengehalt durch Ausziehen desselben mit Salzsäure, Oxydation der Auflösung und Fällen mit Ammoniak bestimmt. Dieses Verfahren ist auch dann anwendbar, wenn die Verbindung noch andere Oxyde enthält, die durch Wasserstoff reducirt werden, indem man diese ihrer Quantität nach bestimmt, und den in ihnen

enthaltenen Sauerstoff von dem Gewichtsverluste, den die Substanz beim Erhitzen in Wasserstoffgas erlitt, abzieht, worauf der Rest den mit dem Eisen verbundenen Sauerstoff angiebt.

Nach anderen Methoden wird die Menge des Oxyds, oder die des Oxyduls, und zugleich die ganze Menge des in der Verbindung enthaltenen Eisens direct bestimmt, worauf sich der Gehalt an Oxydul oder an Oxyd durch Rechnung ergiebt. Sie setzen voraus, dass aus der Verbindung ohne vorhergehendes Glühen mit Alkali das Eisen durch Säure ausgezogen werden kann. Um einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vorzubeugen, muss diese Auflösung so viel wie möglich bei Luftabschluss bewirkt werden, am besten in einem Gefäfse, aus dem durch hineingeleitete Kohlensäure die Luft ausgetrieben wurde. Zur Bestimmung des Eisenoxyds bedient sich Berzelius des metallischen Silbers, welches, mit der salzsauren Auflösung in Berührung gebracht, das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt; dasselbe wird hierzu, um es fein zertheilt zu erhalten, aus salpetersaurem Silber durch metallisches Kupfer gefällt, und zur sichern Entfernung alles Kupfers eine Weile mit einer Lösung von salpetersaurem Silber gekocht. Die Substanz wird in Salzsäure aufgelöst, die klare Flüssigkeit von dem etwa Ungelösten abgegossen, letzteres rasch mit ausgekochtem Wasser abgespült, und die sämmtliche Flüssigkeit in eine Flasche gegossen, die eine gewogene Menge von dem pulverförmigen metallischen Silber enthält, und von solcher Gröfse ist, dass sie von der Flüssigkeit fast ganz angefüllt wird. Die Flasche wird verschlossen, und dann in kochendem Wasser unter öfterm Umschütteln so lange erhitzt, bis alles Eisenchlorid zu Chlorür reducirt ist, was man an der Farbe der Flüssigkeit erkennt. Das mit Chlorsilber vermischte Silberpulver wird dann abfiltrirt, ausgewaschen, scharf getrocknet und gewogen. Seine Gewichtszunahme giebt die Quantität des von dem Eisenchlorid aufgenommenen Chlors an, wovon jedes Doppelatom einem Atome Eisenoxyd entspricht. Fuchs wendet zur Bestimmung des Eisenoxyds metallisches Kupfer an, welches sich auf Kosten des Eisenchlorids in Chlorür verwandelt. Die salzsaure Auflösung wird dazu, um das Kupferchlorür aufgelöst zu erhalten, mit vieler freier Salzsäure vermischt, und in einer bedeckten Flasche, die davon fast ganz angefüllt wird, bei 100° mit reinem gewogenen Kupferblech digerirt, so lange bis die Flüssigkeit die Farbe des Eisenchlorürs hat. Das ungelöst gebliebene Kupfer wird dann herausgenommen, abgewaschen, getrocknet und gewogen. Was es an Gewicht verloren hat, rührt von aufgelöstem Kupfer her, wovon 2 At. einem Atome Eisenoxyd entsprechen. H. Rose bestimmt das Eisenoxyd dadurch, dass er das Chlorid durch Schwefelwasserstoff reducirt und den ausgeschiedenen Schwefel wägt. Die salzsaure Auflösung wird dazu mit gesättigtem klaren Schwefelwasserstoffwasser vermischt und die Mischung in einer ganz angefüllten verschlossenen Flasche einige Tage stehen gelassen, worauf man die Flüssigkeit, die noch Schwefelwasserstoff enthalten muss, von dem ausgeschiedenen Schwefel klar abgiefst, und letzteren nebst dem Reste der Flüssigkeit möglichst rasch auf ein gewogenes Filter bringt, auf welchem man ihn auswäscht und in gelinder Wärme trocknet. Er wird dann gewogen, und nach dem Wägen verbrannt, wobei oft geringe Mengen von in Salzsäure unlöslichen Substanzen, die die Verbindung enthielt, zurückbleiben, deren Gewicht bestimmt und abgezogen wird. Der Rest giebt

Digitized by Google

die Menge des ausgeschiedenen Schwefels, welchem für jedes Atom 1 At. Eisenoxyd entspricht.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wird die Auflösung in Salzsäure mit einer Lösung von Kalium- oder Natrium-Goldchlorid vermischt und die Mischung in einer verschlossenen Flasche einige Zeit ohne Erwärmung stehen gelassen. Das Goldchlorid wird von dem Eisenchlorür reducirt und metallisches Gold ausgeschieden, welches auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, gelinde geglüht und gewogen wird. Für jedes Atom ausgeschiedenen Goldes sind 3 At. Eisenoxydul zu berechnen.

Die beiden Oxyde des Eisens können nach Fuchs auch direct dadurch bestimmt werden, dass man die Auflösung mit kohlensaurem Kalk behandelt, welcher das Eisenoxyd als basisches Salz ausfällt, und das Oxydul gelöst lässt. Die salzsaure Auflösung wird dazu mit überschüssigem kohlensauren Kalk vermischt und die Mischung gelinde, aber nicht bis zum Kochen, erwärmt, worauf man das Gefäfs verschliefst und das ausgeschiedene Eisenoxyd nebst dem überschüssigen Kalk sich absetzen lässt. Die Flüssigkeit wird dann klar abgegossen, der Rest rasch abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filter mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, dann letzterer in Salzsäure aufgelöst und aus der Lösung, die zur Austreibung der Kohlensäure vorher erhitzt wird, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Letzteres muss, um eine Beimischung von kohlensaurem Kalk zu vermeiden, rasch und möglichst vor Luftzutritt geschützt, abfiltrirt werden. Die Flüssigkeit, aus der das Eisenoxyd durch Kalk gefällt worden, wird zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Salpetersäure oder Chlor behandelt, und dann gleichfalls durch Ammoniak das Eisenoxyd daraus gefällt, aus dessen Gewicht die Menge des Oxyduls berechnet wird.

Bei solchen Substanzen, die nicht in Säuren auflöslich oder dadurch zersetzbar sind, sind alle diese Methoden nicht anwendbar, indem bei einem vorhergehenden Glühen mit Alkali immer ein grofser Theil des Eisenoxyduls durch die Luft in Oxyd verwandelt wird. Es fehlt für diesen Fall überhaupt an einem Mittel, die relativen Quantitäten von Eisenoxydul und -Oxyd zu bestimmen, und man bleibt selbst oft in Zweifel darüber, auf welcher Oxydationsstufe sich das Eisen in einer solchen Substanz befindet. Bei der Analyse derselben erhält man den ganzen Eisengehalt als Oxyd, und man nimmt gewöhnlich an, dass es als solches in der Substanz enthalten ist, wenn das Gewicht aller bei der Analyse gefundenen Bestandtheile zusammengenommen das der angewandten Substanz nicht übertrifft, wogegen man aus einem stattfindenden Ueberschusse auf die Gegenwart von Oxydul schliefst. Das so erhaltene Resultat wird indess nur dann einigermafsen der Wahrheit nahe kommen, wenn die Analyse sehr sorgfältig ausgeführt wird, und das Eisen zugleich in beträchtlicher Menge in der Substanz enthalten ist.

Da das Eisen aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird, so kann es durch dieses Gas von allen dadurch fällbaren Metallen getrennt werden, wobei nur zu beachten, dass die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit das Eisen stets als Oxydul enthält, und daher vor der Fällung mit Ammoniak durch Salpetersäure oder Chlor oxydirt werden muss. Von den Alkalien und alkalischen Erden wird das Eisen durch Fällung mit Ammoniak als Oxyd

getrennt. Enthält die Flüssigkeit alkalische Erden, so muss der Niederschlag rasch und möglichst vor dem Zutritt der Luft geschützt, abfiltrirt werden, damit nicht das Ammoniak Kohlensäure aufnimmt, und dadurch kohlensaure Erden, die sich dem Eisenoxyd beimischen, gefällt werden. Die Trennung des Eisens von den eigentlichen Erden, so wie vom Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, s. bei diesen Substanzen. Ueber die Trennung des Eisens vom Chrom vergl. S. 267, über die Analyse des Roh- und Stabeisens S. 693. *Schn.*

Eisen [1]). Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen des Eisens:

	Formel.	Atomgew.	Metall.	Metalloid.
Eisenbromid	Fe_2Br_6	3613,33	18,78	81,22
Eisenbromür	$FeBr_2$	1317,51	25,75	74,25
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	2006,36	33,81	66,19
Eisenchlorür	$FeCl_2$	781,86	43,38	56,62
Eisencyanid	Fe_2Cy_6	1668,14	40,67	59,33
Eisencyanür	$FeCy_2$	669,12	50,69	49,31
Eisenfluorid	Fe_2F_6	1379,89	49,17	50,83
Eisenfluorür	FeF_2	573,01	59,20	40,80
Eisenjodid	Fe_2J_6	5416,91	12,52	87,48
Eisenjodür	FeJ_2	1918,70	17,68	82,32
Eisenoxyd	Fe_2O_3	978,41	69,34	30,66
Eisenoxydul	FeO	439,21	77,23	22,77
Eisenoxydul-Oxyd	FeO,Fe_2O_3	1417,61	71,78	28,22
Eisensäure	FeO_3	639,21	53,07	46,93
Eisensubsulfuret I.	Fe_8S	2914,81	93,10	6,90
Eisensubsulfuret II.	Fe_2S	879,57	77,13	22,87
Eisensulfuret	FeS	540,37	62,77	37,23
Eisensesquisulfuret	Fe_2S_3	1281,90	52,92	47,08
Eisenbisulfuret	FeS_2	741,54	45,74	54,26

Eisenalaun s. schwefelsaures Eisenoxyd.

Eisenamalgam s. Amalgam Thl. I. S. 274.

Eisenapatit s. Triphyllin.

Eisenäther. Eisenchlorid löst sich in seinem vierfachen Gewichte Aethers. Wird die wässerige Lösung des Eisenchlorids mit Aether geschüttelt, so entzieht dieser die Eisenverbindung dem Wasser und bildet damit eine goldgelbe Lösung. Durch das Sonnenlicht wird sie zersetzt, alles Eisen scheidet sich als krystallinisches Eisenchlorür ab, die Flüssigkeit enthält Aethylchlorür, eine andere Chlorkohlenwasserstoffverbindung und beim Abdampfen hinterläst sie einen in Aether löslichen, in Wasser, Alkohol und Terpentinöl unlöslichen Rückstand.

---

[1]) Der obigen Tabelle liegt die Zahl 339,21 als Atomgewicht des Eisens zu Grund. Aber Wackenroder hat mit Stromeyer zusammen als Mittel aus vielen Versuchen einen Sauerstoffgehalt von 30,15 Proc. in dem Eisenoxyd gefunden (1826. Pogg. Annal. d. Phys. Bd. VI. S. 471). Als Mittel aus den genauesten dieser Versuche findet er einen Sauerstoffgehalt von 30,028 (Arch. d. Pharm. Bd. XXXV. S. 279 — 285 und Bd. XXXVI. S. 22 — 30 oder Centralblatt 1844 S. 47), wonach das Atomgewicht des Eisens 349,533 seyn müsste.

Die neuesten Versuche über das Atomgewicht des Eisens sind von L. Svanberg und Norlin. Nach ihnen ist es = 349,800.

In der Medicin findet die Mischung mit Alkohol verdünnt schon seit langer Zeit Anwendung. Ihre Composition nach einer höchst umständlichen Vorschrift wurde 1725 von Bestuscheff erfunden und dieselbe als Geheimmittel verkauft, so wie von De Lamotte, der sich durch einen Laboranten Bestuscheff's die Vorschrift dazu verschafft hatte; die Kaiserin Katharina von Russland kaufte das Geheimniss. Klaproth, Bucholz, Tromsdorff vereinfachten die Darstellungsmethode dieser Tinctur, die man früher für goldhaltig hielt und die unter einer Menge von Namen: eisenhaltiger schmerzstillender Spiritus oder Liquor, Bestuscheff's Nerventinctur, de Lamotte's Goldtropfen, *Spirt. sulfurico-aethereus martiatus, Liq. anodynus martiatus, Tinctura tonico-nervina Bestuscheffi* u. s. w. bekannt ist.

Jetzt bereitet man sie durch Schütteln von gleichen Theilen zerflossenem Eisenchlorid (Eisenöl) und Aether oder durch Lösung von 1 Th. krystallisirten Eisenchlorids in 4 Theilen Aether. Nach dem Absetzen des Ungelösten wird der klare eisenhaltige Aether mit seiner doppelten Menge Alkohol vermischt und in verschlossenen farblosen Gläsern dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis sich die Flüssigkeit gänzlich entfärbt hat, was durch die oben angegebene Zersetzung des Aethers und des Chlorids entsteht. Ein Theil des Eisenchlorürs bleibt in dem Alkohol gelöst. An einem dunklen Orte, in nicht vollkommen vor allem Luftzutritt geschützten Gefäfsen aufbewahrt, wird er durch Oxydation wieder gelblich. Untauglich zum medicinischen Gebrauche ist er aber, wenn sich ein eisenartiger Absatz gebildet hat und freie Chlorwasserstoffsäure darin enthalten ist. Alkalien müssen daraus Eisenoxydul, nicht braunes Oxydhydrat fällen. *Schn.*

Eisenbaum, Glauber's, *Arbor martis Glauberi.* Wenn in eine Lösung von kieselsaurem Kali ein Stück eines Eisenoxydul- oder Oxydsalzes gelegt wird, so zersetzt sich letzteres, es bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der Eisenoxydul oder Oxyd in Verbindung mit Kieselsäure und Kali enthält, während sich Kohlensäure entwickelt, die in dem Niederschlage eingehüllt bei ihrem langsamen Entweichen diesen röhrenförmig mit sich in die Höhe zieht. Mulder analysirte die Niederschläge, welche sich in dieser baumartigen Form aus Eisenoxydulsalzen gebildet hatten, nach dem vollständigen Auswaschen an der Luft, wodurch das Oxydul in Oxyd umgewandelt war, und drückt die gefundene Zusammensetzung durch die Formel $3\,Fe_2O_3$, $SiO_3 + KO$, CO_2 aus. Für die mit Eisenchlorid erhaltenen Niederschläge giebt er die Formel $KO, 2\,SiO_3 + 2\,(Fe_2O_3, SiO_3 + 2\,KOCO_2$. *Schn.*

Eisenbeizen. Nach der Alaunbeize sind für die Färberei keine Salze wichtiger als die Eisensalze. Sie dienen theils an sich als Farbstoff, theils als eigentliches Beizmittel, wozu sie durch ihre grofse, selbst die der Thonerde übersteigende Affinität zur Faser, besonders der Baumwolle und des Leinens, und durch die Leichtigkeit ihrer höhern Oxydation vorzüglich geschickt sind. Zu beiderlei Zwecken eignen sich zur Anwendung im Grofsen von Oxydulsalzen nur der Eisenvitriol und das essigsaure Oxydul, von Oxydsalzen das neutrale schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure und der Eisenalaun. Das als Beize Wirksame in all diesen Salzen ist ein basisches Oxydsalz. Werden Zeuge oder Garne mit einem auflöslichen Eisenoxydsalze ge-

Digitized by Google

tränkt oder bedruckt, so wird durch eigene Affinität der Faser ein Theil desselben in ein saures und in ein basisches Salz geschieden und dieses letztere mit der Faser unlöslich verbunden. So bildet es die Basis, welche im Ausfärben mit den Farbstoffen höchst mannichfaltige helle, braune, graue und schwarze Farben erzeugt. Dabei hängt von der Stärke der Eisenbeize die Tiefe oder das Dunkle der Farbe ab, da das Gewicht der von der Faser aufgenommenen Eisenbasis und die dann im Ausfärben hervorgebrachte Dunkle der Farbe fast gleichen Schrittes steigt mit der Concentration der angewandten Beize, was beides bei der Thonbeize nicht in gleichem Maſse der Fall ist. Vom richtigen Verhältnisse der Menge des Pigments zur Stärke der Beize hängt hauptsächlich die Reinheit der Farbe ab; bei einzelnen Farbstoffen, z. B. dem Krapp, werden durch veränderte quantitative Verhältnisse ganz verschiedene Nüancen hervorgerufen. Wird auch die Eisenbeize nicht in einem Farbstoffe ausgefärbt, sondern durch ein folgendes alkalisches Bad Eisenoxydhydrat auf der Faser niedergeschlagen, so lässt sich auf diesem Wege eine Reihe Farben vom zartesten hellen Nanking bis zu einer dunklen Rostfarbe darstellen. Auch hier wird durch den Concentrationsgrad der Eisenbäder die Tiefe der erzeugten Farbe, durch Anwendung stärkerer oder schwächerer, kohlensaurer oder ätzender Laugen der Ton des niedergeschlagenen Hydrats, ob gelblicher oder röthlicher, bestimmt. Gröſsern Einfluss noch übt der Oxydationsgrad. Gewisse Farben verlangen ein Eisenoxydul, z. B. das feine Blaugrau aus Cochenille. Auch zum Vordruck für Braun, Violet und Schwarz zieht man ein Gemenge von Oxydul und Oxyd den bloſs Oxyd enthaltenden Beizen vor. Denn die Farbe an sich zwar ist eine Verbindung des Pigments mit Eisenoxyd und nicht mit Eisenoxydul; es ist aber vortheilhafter, dass das Eisen erst auf dem Zeuge selbst in den höchsten Oxydationszustand übergehe, weil es so mit der Faser sich vollkommner vereinigt. Dagegen ist zur vollkommnern Darstellung der Nanking- und Rostfarben, des Berlinerblau und besonders der Applicationsfarben, z. B. eines satten Schwarz, ein höchst oxydirtes Eisen erforderlich.

Da aber auch aus den Oxydulsalzen sehr leicht, durch bloſse Einwirkung der Luft, basische Oxydsalze gebildet werden, da ferner die Säure des Salzes, sowohl wenn eine Rostfarbe erzeugt, als wenn auf das Eisen in einem Pigmente ausgefärbt werden soll, auf die Nüance keinen unmittelbaren Einfluss übt, so könnte es an sich gleichgültig scheinen, welches Eisensalzes man sich bedienen wollte. Aber es treten hier sehr wichtige Nebenumstände ein, welche die Wirkung der Beize wesentlich modificiren und theils für das Gelingen des Ausfärbens, theils für die Conservirung des Fadens sorgfältige Berücksichtigung erheischen. Diese sind hauptsächlich folgende:

1) Aus zwei an Eisen gleich starken Beizen nimmt die darin eingelegte Baumwollen- und Leinenfaser, bei gleicher Säure aus der Oxydlösung mehr auf, als aus der Oxydullösung; bei gleichem Oxydationsgrade aus der Verbindung mit vegetabilischen Säuren weit mehr als aus der mit Mineralsäuren; aus der neutralen mehr, als aus der überschüssige Säure enthaltenden.

2) Bei essigsauren Beizen wird durch das Trocknen ein Theil der Essigsäure verflüchtigt und somit die Aufhäufung und Befestigung des basischen Oxydsalzes noch bedeutend vermehrt.

3) Wenn aus einem neutralen Eisenoxydsalze durch die Affinität der Faser ein basisches Salz ausgeschieden worden ist, so übt das hiermit zugleich gebildete saure Salz, besonders wenn es eine Mineralsäure enthält, und wenn es zugleich durch Eintrocknen auf der Faser concentrirt wird, einen schädlichen Einfluss auf die Stärke derselben aus (verbrennt sie).

Geschieht das Gleiche mit einem Oxydulsalze, z. B. Eisenvitriol, so wird die Zerstörung noch merkbarer, da die Faser nicht nur die Einwirkung des gebildeten sauren Salzes erleidet, sondern auch die Bildung des Oxyds selbst nicht einzig mittelst der atmosphärischen Luft, sondern wahrscheinlich auch auf Kosten der Faser geschieht. Je rascher die Oxydation vor sich geht, desto mehr greift die Eisenbeize den Faden an; es wird dieses noch befördert, wenn das trocknende Zeug zugleich den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Aufser diesen beiden bei der Bildung des Eisenoxydsalzes auf dem Faden wirkenden Agentien ist es drittens auch das schon gebildete Oxyd selbst, welches bei grofser Anhäufung seiner Masse in den Fasern, die Gewebe zerstört und selbst nach sofortiger Entfernung aller Säure (in dunklen Rostfarben) den Faden spröde und brüchig macht.

4) Ein weiterer Uebelstand, welchem alle auf der Faser zu einer höhern Oxydationsstufe übergehende Beizsalze, vor allen auch die Eisen- und Manganoxydulsalze, unterworfen sind, ist die ungleiche Anhäufung des basischen Oxydsalzes, welche eintritt, wenn das Zeug unausgewaschen der atmosphärischen Einwirkung ausgesetzt und dabei stellenweise durch vorschnelles Trocknen, an anderen Stellen durch Aufhäufung des in Falten über einander liegenden Zeugs und somit durch mechanische Abhaltung des Luftzutritts und längeres Nasserhalten einer gleichförmigen Oxydation entzogen wird.

5) Dieser Uebelstand der Oxydulsalze wird noch vermehrt, wenn krystallisirbare angewendet werden, z. B. Eisenvitriol. Die Neigung dieser Salze, beim Eintrocknen zu krystallisiren, überwiegt die schwache Verwandtschaft der Baumwollenfaser; sie vermag das Salz nicht vollständig zu zersetzen, im folgenden Auswaschen geht alles Unzersetzte nutzlos wieder weg und das stellenweis von Beize entblöfste Zeug wird im Ausfärben scheckig.

Durch diese letzteren Umstände wird ein Zeugdruck, besonders die gleichförmige Darstellung einfarbiger, sogenannter glatter, Böden erschwert, sowohl wenn das Eisen eine Rostfarbe darstellen, als wenn es Beize zum folgenden Ausfärben seyn soll. Man weicht diesen Uebelständen aus, theils durch Sorgfalt im Trocknen der eisenbedruckten Zeuge, theils durch richtige Wahl der Eisenbeizen. Man trocknet langsam, wo möglich in feuchter Luft. Mittelst geeigneter Apparate, in denen das Zeug während des Trocknens über Rollen läuft, setzt man dasselbe einer allseitsgleichförmigen Lufteinwirkung aus. Bei schweren Mustern lässt man das schon trockne Tuch vor dem Ausfärben noch mehrere Tage in feuchter Luft liegen. Hier verflüchtigt sich noch ein Theil der Säure und das Eisen wird höher oxydirt, was man an dem Dunklergelbwerden der aufgedruckten Beize erkennt.

Ein zweites Bedingniss des Gelingens liegt in der richtigen Wahl der Eisenbeizen. Zu leichten Farben kann der Drucker schwefelsaure, zu dunklen und satten Farben, welche grofse Aufhäufung concentrirter Beize erfordern, ebenso aller Orten, wo unmittelbar

getrocknet werden muss (zum Vordruck und Tafelfarben), wird er nur essigsaure anwenden; zur Darstellung einfarbiger Grunde und zu Applicationsfarben soll er nur Oxyde nehmen.

Der Eisenvitriol, obschon das wohlfeilste aller Eisensalze, welches zugleich durch seinen krystallisirten Zustand den grofsen Vortheil hat, dem Färber die Kenntnisse des in seiner Beize enthaltenen Eisenquantums zu erleichtern, findet doch nur sehr beschränkte Anwendung, am meisten in der Wollfärberei; auf Seide und Baumwolle nur für dunkle Rostfarben. Zur Anwendung im Drucke ist er aus oben angegebenen Gründen am wenigsten geeignet.

Das neutrale schwefelsaure und das salpetersaure Oxyd sind jetzt wohlfeil im Handel zu haben, so dass der Färber der Mühe überhoben ist, sie sich selbst darzustellen. Sie sind jedoch immer ungleich im Gehalt. Selbst das in trockner Gestalt im Handel vorkommende schwefelsaure Oxyd hat immer ungleichen Wassergehalt. Hält man sie in flüssiger Form vorräthig, so lassen sie einen Theil ihres Eisenoxyds fallen. Somit ist immer die Schätzung des in ihnen enthaltenen Eisenquantums für den Färber unsicher; zugleich die Einwirkung des freien sauren Salzes auf den Faden zerstörend. Sie finden ihre Anwendung hauptsächlich in der Garnfärberei und zur Darstellung glatter Böden, wo durch ein unmittelbar folgendes Spühlen in Wasser oder Kleienbädern die überschüssige und saure Beize, oder häufiger noch durch alkalische Bäder alle Säure weggenommen und damit zugleich die erhaltene Rostfarbe erhöhet (geschönt) wird. Zum Vordruck und zu Tafeldruckfarben diese Oxydsalze anzuwenden, wie noch häufig geschieht, ist nicht anzurathen; hier wird ihnen in Beziehung auf die Erhöhung der Farbe wenigstens mit gleich gutem Erfolge und in Beziehung auf Conservirung des Zeuges mit grofsem Vortheil essigsaures Eisenoxyd substituirt.

Der Eisenalaun ist noch ziemlich theuer und kommt im Handel selten in schönen Krystallen und rein vor, sondern enthält theils basischen Eisenalaun, theils auch Eisenvitriol. Er steht als Beize in Beziehung auf die Säuren dem Eisenvitriol parallel, hat aber vor ihm den Vorzug, ein Oxydsalz zu seyn. Vor den löslichen, schwefelsauren und salpetersauren Oxyden hat er den Vortheil eines gleichmäfsigen Eisengehalts und des Mangels freier Säure.

So wie sich die Lösung des Eisenalauns schon im Erwärmen gern in $^2/_3$ und $^1/_3$ basisches Doppelsalz zersetzt, so wird dieses Beizesalz auch durch den Einfluss der Baumwolle zerlegt und es bildet sich ganz nach Analogie des Vorgangs bei der Alaunbeize auf der damit imprägnirten Faser in Folge des Trocknens ein unlösliches basisches Doppelsalz, welches im Spühlen nicht vom Faden ablässt. Hingegen ist der Eisenalaun wegen seiner Mineralsäure zum Aufdruck concentrirter Lösungen, besonders auch zu Applicationsfarben nicht geschickt. Er kann also wohl mit Vortheil statt der schwefelsauren und salpetersauren Eisenoxydlösungen gebraucht werden, vermag aber nicht das essigsaure Oxyd zu ersetzen.

Zur Darstellung des essigsauren Eisenoxyduls trugen sich die Färber mit einer grofsen Menge Vorschriften, zum Theil Unnützes und Widersinniges enthaltend. In der sogenannten Schwarzküpe wurde ehemals aus Roggenmehl, Getreideschrot, Kleie mit Zusatz von Obstessig, Kochsalz u. s. w. die Essigsäure erzeugt; am Boden befand

Digitized by Google

sich das Eisen zur Auflösung, und da ein eingehängtes Gitter das Herabsinken der Waare in den Bodensatz hinderte, konnte oben gefärbt werden. Reines essigsaures Eisenoxydul stellt man dar durch Zerlegung aus Eisenvitriol und Bleizucker. Zur directen Darstellung einer starken essigsauren Eisenauflösung ist es am vortheilhaftesten, eine Reihe ziemlich flacher Gefäfse anzuwenden, welche so über einander gestellt sind, dass die im obersten aus Eisenstücken und Essig gebildete Auflösung in das zweite, gleichfalls mit Eisen beschickte, aus diesem in das dritte und so fort abgelassen werden kann, so dass aus dem untersten die Auflösung vollkommen gesättigt genommen wird.

Das Eisen bleibt bis zum frischen Aufguss der Luft ausgesetzt, wodurch die Oxydation beschleunigt und eine gesättigtere Eisenbeize erhalten wird. Jetzt benutzt man in den Färbereien wohl nirgends mehr ein anderes essigsaures Eisenoxydul, als das von einmal destillirter Holzsäure bereitete, welches aller Orten im Grofsen fabricirt und dem Färber wohlfeil und concentrirt genug geliefert wird. Dieses in Färberei und Druckerei ganz unentbehrliche Salz hat alle Vorzüge des reinen essigsauren Eisenoxyduls, leichte Zersetzbarkeit durch die Faser und durch die Pigmente, Unschädlichkeit für den Faden, Unkrystallisirbarkeit beim Eintrocknen, und dazu noch den Vorzug, dass die damit gemengten Harze und empyreumatischen Oele die Oxydation verzögern. Es erhält sich nicht nur in flüssiger Gestalt besser im oxydulirten Zustande, als reines essigsaures Eisenoxydul, und eignet sich deshalb sehr gut zum Aufdruck auf dem Chassis, sondern auch die damit bedruckten Gewebe sind weniger dem Ungleichwerden ausgesetzt. Zwar ist wegen dieser empyreumatischen Oele das holzsaure Eisen nicht anwendbar zur Darstellung reiner Nanking- und Rostfarben; aber als Beizmittel wird es in der Seiden- und Baumwollfärberei, so wie auch zum Vordruck (für Krapp, Quercitron und Blauholz) fast ausschliefslich gebraucht, mit Ausnahme der obenbezeichneten Fälle, wo ein Oxydsalz erforderlich ist.

Statt essigsauren Eisenoxyds verwandte man früher in den Druckereien nur alte, lange der Luft ausgesetzte Oxydullösungen. Da diese aber immer noch viel Oxydul enthielten, um so mehr, da man gewöhnlich noch Eisen darin liegen hatte, um durch seine fortgehende Auflösung das niedergefallene basische Oxyd zu ersetzen, so konnte diese Beize besonders bei Applicationsfarben freilich die gewünschte Wirkung nicht haben, weshalb man dann immer wieder zum salpetersauren Oxyde griff, oder wenn man die verbrennende Einwirkung der Säure vermeiden wollte, zum Vordruck auch rothgebrannten Eisenvitriol, mit Wasser auf dem Reibstein fein abgerieben, benutzte. Auch durch die seiner Zeit empfohlene Auflösung des Eisenoxydhydrats in kohlensaurem Kali wollte man nur der zerfressenden Wirkung der Salpetersäure ausweichen und doch ein höchst oxydirtes Eisen sich verschaffen. Alles dieses ersetzt vollkommen das essigsaure Oxyd. Man bereitet dieses in den Druckereien durch Auflösung eines mit Potasche aus Eisenvitriol gefällten, an der Luft ausgebreiteten und roth gewordenen Oxydhydrats in Essigsäure. Auch verwendet man hierzu den Satz aus alten essigsauren Eisenoxydullösungen. Da aber diese Auflösung langsam geschieht, deshalb Vorräthe gehalten werden müssen und aus diesen bei längerem Aufbehalten ein Theil des Eisenoxyds wieder niederfällt, so wird der Drucker am besten thun, sich diese Beize, wie

er sie bedarf, immer frisch zu bereiten durch Tauschverwandtschaft. Hierzu leistet nun der Eisenalaun vortreffliche Dienste. Die schwefelsauren Eisenoxydlösungen sind immer ungleichen Gehalts an Eisen und an Säure; beim Eisenalaun hingegen bedarf es nur einer Wägung und einfachen Rechnung, um eine weder Schwefelsäure noch überschüssigen Bleizucker haltende essigsaure Eisenoxydbeize darzustellen. Der Eisenalaun erheischt zur gänzlichen Zersetzung des darin enthaltenen schwefelsauren Eisenoxyds sein gleiches Gewicht Bleizucker. Aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen etwas Eisenoxyd ab, dem man durch Zusatz von etwas Essig vorbeugt. Diese Beize, nach Bedarf mit Wasser verdünnt, ist die vorzüglichste zur Darstellung dunkler glatter Böden, zum Vordruck für Berlinerblau und zu den verschiedenen Tafeldruckfarben, zu denen sonst salpetersaures Eisenoxyd verwendet wurde. —

Man giebt in den Druckereien und Färbereien den Eisenbeizen öfters Zusätze verschiedener Art. Chlorcalcium, Chlorzink, Kochsalz u. s. w. sollen als hygroskopische Substanzen auf ein langsameres Trocknen einwirken, haben sich aber nicht immer im Ausfärben vortheilhaft gezeigt. Zugesetzte Kupfersalze bewirken beim Ausfärben in Blauholz ein satteres Schwarz, in Krapp ein dunkleres Violet. Zugesetzte Thonbeize bewirkt eine stärkere Aufhäufung der Eisenbeize und ein leichtes Ausfärben, wirkt jedoch wie natürlich auf die Nüance. Viele andere Zusätze, zu denen man in der Absicht griff, ein höchst oxydirtes Eisen auf dem Gewebe zu fixiren und doch zugleich die schädliche salpetersaure Auflösung zu vermeiden, fallen theils als in sich unnütz, theils als jetzt neben der essigsauren Eisenbeize unnöthig weg. Zu gleichem Zwecke unterwarf man die aufgedruckten Eisenbeizen öfters einer Schönung. Das beste Mittel hierzu sind sehr verdünnte Bäder von Chlorkalk und besonders Chlornatrium. Arsenige Säure wirkt nicht besser und sollte darum nicht mehr angewandt werden. Chromsaures Kali oxydirt das Eisenoxydul; da aber das dadurch erzeugte Chromoxyd mit dem Eisenoxyd in Verbindung tritt, so nimmt die Farbe zwar eine dunklere aber trübe Farbe an, mehr Lederfarbe als Rostgelb. Alle diese Belebungsmittel des Eisengrundes finden keine Anwendung vor dem Ausfärben in Pigmenten; man würde auf sie nur ein unansehnliches Violet oder Braun aus dem Krapp erhalten; sie sind anwendbar zur Darstellung der Rostfarben, aber auch hier bei gehörigen Eisenbeizen überflüssig.

Als Verdickungsmittel aufzudruckender Eisenbeizen eignet sich am besten Stärkemehl und Stärkegummi. Senegal-Gummi geht selbst eine Verbindung mit Eisenoxyd ein, welche als löslich sich im Spühlen zugleich mit dem Verdickungsmittel wieder vom Faden ablöst.

Die Reinigung der nach dem Druck mit Eisenbeizen getrockneten Zeuge vor dem Ausfärben, welche einerseits die Entfernung des Verdickungsmittels, andrerseits das Wegspühlen des sauren Eisensalzes und zugleich die vollkommnere Vereinigung des basischen Salzes mit der Faser durch die Hitze zum Zwecke hat, geschieht je nach der Schwere des Musters und nach der erzielten Farbe im Kleien- oder im Kuhmistbade, mit oder ohne Zusatz von Kreide. Auch das in neuerer Zeit in Gebrauch gekommene phosphorsaure Natron thut gute Dienste. Es bildet sich etwas unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd, das sich sehr gut mit den Pigmenten verbindet. *O—r.*

Eisenblau (Glaukosiderit), ist wahrscheinlich nur ein mehr oder weniger verunreinigter, erdiger Vivianit, nämlich phosphorsaures Eisenoxyd-Oxydul, und ein Mineral von neuerer Bildung. Es findet sich in eisenhaltigen Schichten des aufgeschwemmten Landes. *Th. S.*

Eisenblausäure s. Ferrocyanwasserstoffsäure.

Eisenblech. Zu Platten von verschiedener, meist geringer Dicke ausgestrecktes Stabeisen. Das Strecken geschieht entweder unter grofsen, durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzten Hämmern, oder durch Walzwerke. Die erste, ältere Methode, welche mit einem viel gröfseren Abgang an Material und Aufwand an Zeit verbunden ist als die zweite, wird nur noch an wenigen Orten ausgeübt, indem sie fast ganz durch die Walzmethode verdrängt worden ist. Zur Fabrikation von dünnen Blechen sind nur die besseren, geschmeidigeren Eisensorten geeignet. Man unterscheidet Schwarzblech und Weifsblech. Ersteres ist gewöhnliches Eisenblech, letzteres ein mit einer Zinnhaut überzogenes (s. Verzinnen). *Th. S.*

Eisenblüthe. Der sehr uneigentliche Name einer Varietät des faserigen Arragonits (s. d.). Das Mineral kommt korallen-, stauden- und drahtförmig vor, und scheint ein Product der Verwitterung des Spatheisensteins zu seyn. Von vorzüglicher Schönheit der Form und Weifse der Farbe findet es sich in Steyermark (Eisenerz) und Kärnthen (Hüttenberg). *Th. S.*

Eisenbromid, *Brometum ferricum*, $Fe_2 Br_6$. Wird erhalten durch Hinüberleiten von überschüssigen Bromdämpfen über glühendes Eisen; das anfangs gebildete Bromür verwandelt sich in Bromid, welches in dunkelrothen Krystallen sublimirt. Es schmilzt leicht, lässt sich sublimiren, zerfällt dabei aber leicht theilweise in Bromür und freies Brom (Löwig). Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; zerfliefst an feuchter Luft. Auch durch Digestion von Eisenfeile mit Brom im Ueberschuss und Wasser oder durch Lösung von Eisenoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure kann es dargestellt werden, aber beim Verdampfen verliert die Lösung Bromwasserstoffsäure und basisches Bromid scheidet sich aus. Beim trockenen Erhitzen zerfällt dies in Eisenoxyd und Bromid (Löwig).

Ammonium-Eisenbromid. Bei dem Verdunsten einer Lösung, welche 3 Thle. Bromammonium und 1 Thl. Eisenbromid enthält, erhält man hellrothe Nadeln, die 1,7 Procent Eisen enthalten (Löwig). *Schn.*

Eisenbromür, *Brometum ferrosum*, $Fe Br_2$. Es wird erhalten bei der Behandlung von überschüssigem Eisen mit Brom entweder in fester Form, indem man über schwach glühendes Eisen Bromdämpfe streichen lässt, oder im aufgelösten Zustande durch Digestion von überschüssiger Eisenfeile mit Brom und Wasser. Ferner erhält man es nach Löwig durch Erhitzen von Bromammonium mit Eisenfeile, wo Ammoniak und Wasserstoffgas entweichen. Es ist ziemlich schwer schmelzbar, gelblich, blättrig, krystallinisch. Beim Luftzutritt erhitzt sublimirt Eisenbromid und Eisenoxyd bleibt als Rückstand. — Auch durch Lösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure, Abdampfen der blassgrünen Lösung beim Ausschluss der Luft erhält man ein Salz in rhombischen Tafeln, welche nach der Formel $FeBr_2 + 6$

H_2O zusammengesetzt gefunden wurden. Beim Abdampfen der Lösung beim Luftzutritt zersetzt sie sich und basisches Eisenbromid schlägt sich daraus nieder (Löwig). *Schn.*

Eisenchlorid, *Chloretum ferricum*, *Ferrum sesquichloratum*, Anderthalb-Chloreisen, Chloreisen im Maximum, Eisenblumen, $Fe_2 Cl_6$.

Wird eine Stahlfeder, an die man unten etwas brennenden Schwamm befestigt hat, in ein mit Chlorgas gefülltes Glas getaucht, so verbrennt sie unter Erzeugung rother Dämpfe, welche Eisenchlorid sind und sich beim Erkalten in rothschwarzen Flitterchen an die Wände des Gefäfses anlegen. Zweckmäfsig stellt man das wasserfreie Eisenchlorid dar, indem man eine weite rechtwinklich gebogene Glasröhre, mit Eisendraht oder -Blech in dem horizontalstehenden Theile angefüllt, gelinde erwärmt und einen Strom von trockenem Chlorgas hindurchleitet. Das Eisen erglüht hierbei lebhaft und verwandelt sich zuerst in Chlorür, welches mit mehr Chlor in flüchtiges Chlorid übergeht. Oft bemerkt man dabei kleine das Eisen umgebende Flammen, welche von dampfförmigem Chlorür, indem es sich zu Chlorid mit dem neu hinzukommenden Chlor vereinigt, herrühren. Der gröfste Theil des Chlorids begiebt sich schon von selbst durch den abwärts gebogenen Theil der Glasröhre in das Gefäfs, in welches man diesen tauchen lässt, und setzt sich an die kalten Wände jenes in dunkel rothbraunen, mit Regenbogenfarben spielenden Blättchen ab, oder kann doch durch gelindes Erwärmen des Glasrohrs bei fortdauerndem Chlorgasstrom leicht in das Gefäfs getrieben und verdichtet werden. Auch erhält man leicht grofse Mengen wasserfreien Chlorids, wenn Chlorür, durch Erhitzen von feiner Eisenfeile mit Salmiak erhalten, in einem Kolben, in den man trockenes Chlorgas leitet, gelinde erhitzt wird, wobei es sich in krystallisirtes, wasserfreies Chlorid verwandelt. Nach Oenicke erhält man durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Kochsalz kein Eisenchlorid, wie früher behauptet worden, wohl aber wird es gebildet in reichlicher Menge, wenn krystallisirter Eisenvitriol mit Kochsalz zum Glühen erhitzt wird. Es besitzt einen herben Eisengeschmack, sublimirt sich bei einer den Kochpunkt des Wassers wenig übersteigenden Hitze. Mit Sauerstoff oder Luft gemengt, zerfällt es bei Hindurchleitung durch ein glühendes Rohr in Oxyd und Chlor, mit Wasserdampf bildet es unter denselben Umständen Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd, welches letztere sich dabei krystallinisch abscheidet (Gay-Lussac). In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und es zerfliefst durch Wasseranziehen an feuchter Luft sehr schnell.

Das wasserhaltige Chlorid lässt sich auf vielerlei Weise leicht darstellen, indem man entweder Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in wässeriger Salzsäure löst. Hierzu wendet man nach Mohr zweckmäfsig feinpulverisirten Blutstein (*Lapis Hämatites*) an, der ziemlich reines Eisenoxyd ist, und digerirt mit überschüssiger Salzsäure, kocht zuletzt, und verdampft die überschüssige Säure; oder man löst Schmiedeeisen in Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung und leitet Chlor durch die Lösung, bis sie darnach riecht und durch Alkalien rein braunroth gefällt wird. Oder man löst in einer bekannten Menge Salzsäure soviel Eisen als möglich, setzt dann noch halbmal soviel Salzsäure zu und dann allmälig zu der erhitzten Flüssigkeit so lange Salpetersäure, als noch rothe Dämpfe entweichen. Man muss hierbei ein geräumiges Gefäfs an-

Digitized by Google

wenden, da sehr oft plötzlich die Gasentwickelung sehr lebhaft sich einstellt; war in diesem Augenblick hinreichend Salpetersäure vorhanden, so ist alles Eisen vollständig oxydirt. Diese Lösungen sind braungelb von Farbe. Man dampft sie in einer Schale unter beständigem Rühren bei gelinder Hitze ab, am besten aber in einer gläsernen Retorte bis zu dem Punkte, wo ein Tropfen derselben, auf eine kalte Fläche getropft, erstarrt. Man giefst nun die noch flüssige Masse in etwas erwärmte Medicingläser, worin sie erstarrt und aufbewahrt wird. Soll sie dann in Substanz und nicht in Lösung verwandt werden, so muss man die Gläser in kochendes Wasser stellen, worin die schon bei 28° schmelzende Masse flüssig wird und ausgegossen werden kann. Der Grund, weshalb man besser in einer Retorte abdampft, ist, dass hier der Luftzutritt sehr gehindert ist und weniger basisches Chlorid gebildet wird, als beim Abdampfen in flachen Schalen. Diese Masse zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an und man erhält daraus dann bisweilen orangegelbe, tafelförmige Krystalle, die 10—12 At. Wasser enthalten. Werden diese Krystalle, die sich ebenfalls bilden, wenn man die Eisenchloridlösung nur bis zur Syrupsconsistenz, aber so, dass sie beim Erkalten noch nicht erstarrt, abdampft und an einer kühlen Stelle vor dem Luftzutritt geschützt, Monate lang stehen lässt (Mohr), unter eine Glasglocke mit concentrirter Schwefelsäure gebracht, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers, schmelzen in dem übrigen und aus der dicken Flüssigkeit setzen sich dunkelrothe Krystalle mit 5 At. Wassergehalt ab, die bei 42° schmelzen und an der Luft schnell feucht werden. Dieselbe Verbindung erhält man durch Schmelzen des wasserhaltigen Eisenchlorids und Versetzen mit einer geringen Menge concentrirter Salzsäure. Werden die beiderlei Krystalle mit verschiedenem Wassergehalte zusammen in einem Glase geschüttelt, so werden sie flüssig. Beide krystallisiren nur aus sehr concentrirten Flüssigkeiten (Fritzsche). Die gelben Krystalle sollen sich nach Winkler beim Aufbewahren selbst in vollkommen verschlossenen Gefäfsen bisweilen in die rothen verwandeln und dann von einer verdünnteren Eisenchloridlösung umgeben seyn.

Beim Verdampfen der wässerigen Eisenchloridlösung geht mit dem Wasser stets etwas Salzsäure und etwas Eisenchlorid über, und Oxyd mit Chlorid zu basischem Salze verbunden, bleibt mit der beim Erkalten erstarrenden Salzmasse gemengt zurück; bei nachheriger Lösung in Wasser wird es nicht mit aufgelöst. Diese Zersetzung findet um so rascher Statt, bei je höherer Temperatur die Flüssigkeit concentrirt war und je mehr die Luft Zutritt hatte, denn schon beim Aussetzen des Chlorids an die Luft bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur stets basisches Salz. Wird die erstarrte Chloridmasse geschmolzen, so geht nebst dem Krystallwasser und etwas Chlorid ein Theil Salzsäure weg, es bildet sich mehr Oxyd. Bei gesteigerter Temperatur sublimirt das neutrale wasserfreie Chlorid und ein höchst basisches Oxydsalz bleibt zurück.

Das zerflossene wasserhaltige Eisenchlorid ist als *Liq. ferri muriat. oxydat.* officinell und wird auch Eisenöl, *Oleum Martis*, *Liq. stipticus Lofi* genannt; es hat ein spec. Gewicht von 1,5. Es dient zur Bereitung des Eisenäthers (s. d.) und zur Bereitung des Eisenoxyds. Durch Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Entwickelung von Salzsäure und Fällung von Schwefel das Chlorid in Chlorür verwandelt. Ist die

Digitized by Google

Flüssigkeit erhitzt während des Hineinleitens, so wird gleichzeitig Schwefelsäure gebildet (H. Rose). Auch manche organische Körper üben eine ähnliche Wirkung auf das Chlorid, Wasser wird zerlegt, Salzsäure gebildet und der organische Körper oxydirt.

Eisenchlorid, basisches bildet sich, wie schon bemerkt, beim Verdampfen und bei der Einwirkung der Luft auf neutrale Chloridlösung, aufserdem, wenn metallisches Eisen in Kochsalzlösung liegt oder damit gekocht wird (A. Unger). Ein rostgelbes Pulver, welches in der Glühhitze in Oxyd und sublimirendes Chlorid zerlegt wird. Durch Versetzen von Chloridlösung mit unzureichendem Alkali wird ebenfalls ein unlösliches basisches Chlorid erhalten. Eine lösliche basische Verbindung erhält man dagegen, wenn überschüssiges frischgefälltes Oxydhydrat so lange mit Chloridlösung versetzt wird, als sich etwas davon löst. Es entsteht hierdurch eine dunkelrothe, im concentrirten Zustande fast undurchsichtige Flüssigkeit, die durch Kochen nicht gefällt wird, augenblicklich aber, wenn ein Salz darin gelöst oder auch nur etwas Salzsäure zugesetzt wird, indem sich basisches Chlorid abscheidet. Durch Eintrocknen wird jene lösliche Verbindung unlöslich, nach Phillipps soll sie aus $Fe_2Cl_6 + 4\ Fe_2O_3$ bestehen. *Schn.*

Eisenchloriddoppelsalze. Wird Eisenchlorid im Ueberschuss mit Chlorkalium gemengt und unter eine Glocke mit Schwefelsäure gestellt, so schiefsen gelbrothe hemiprismatische Krystalle an, die nach der Formel $2\ K\ Cl_2 + Fe_2\ Cl_6 + 2$ aq. zusammengesetzt sind; durch Wasser werden sie augenblicklich zerlegt. Unter gleichen Verhältnissen bildet Salmiak mit dem Eisenchlorid analog zusammengesetzte Krystalle, die auch leicht von Wasser zersetzt werden, aber dennoch können kleine Mengen von Eisenchlorid in allen Verhältnissen mit Salmiak krystallisiren (s. Eisensalmiak).

Wasserfreies Eisenchlorid absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich in eine rothe Masse, die 9,66 Procent Ammoniak enthält, nach der Formel $Fe_2Cl_6 + N_2H_6$ zusammengesetzt ist und beim Erhitzen sich zerlegt, wobei ein neutrales Doppelsalz sublimirt und Eisenchlorür zurückbleibt. *Schn.*

Eisenchlorür, *Chloretum ferrosum*, *Ferrum chloratum*. Einfach-Chloreisen, Chloreisen im Minimum. $FeCl_2$.

Das wasserfreie Eisenchlorür erhält man, wenn über schwach glühendes Eisen trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet wird. Der Wasserstoff entweicht und auf dem Eisen setzt sich das Chlorür in kleinen, weifsen, cubischen Krystallen ab, die bei stärkerer Glühhitze sublimirt werden. Auch aus einem Gemenge von feiner Eisenfeile mit Chlorammonium im Ueberschuss in einem Glaskolben oder Medicinglase, das, in einen mit Sand gefüllten Tiegel eingesetzt, bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, kann es, indem Wasserstoff, Ammoniak, und der Ueberschuss des Salmiaks weggehen, als weifse, aus zarten Blättchen bestehende Masse rein erhalten werden. Wird Chlor über überschüssiges Eisen geleitet, so bildet sich allerdings auch Eisenchlorür, doch ist dabei nicht zu vermeiden, dass an den Stellen, wo mehr Chlor mit dem Eisen in Berührung kommt, sich Eisenchlorid bilde.

Bei der Rothglühhitze schmilzt das Chlorür, in noch höherer Temperatur und bei vollständigem Luftabschluss sublimirt es sich in glänzenden weifsen Blättchen. Beim Zutritt der Luft zerlegt es sich in Chlorid,

Digitized by Google

welches viel flüchtiger ist, und in zurückbleibendes Oxyd. Wird Wasserdampf in der Glühhitze darüber geleitet, so bildet sich Salzsäure, freies Wasserstoffgas und Oxydoxydul bleibt zurück (Gay-Lussac). In Wasser wie in Weingeist ist es leicht löslich.

Diese Lösung lässt sich weit einfacher darstellen durch Auflösen von Schmiedeeisen in concentrirter, wässeriger Salzsäure. Es entwickelt sich Wasserstoff mit grofser Heftigkeit und man bewirkt die vollständige Bindung der Säure durch Kochen mit überschüssigem Metall. Die Lösung ist blassblaugrün, hat einen herben Eisengeschmack, setzt beim Erkalten kleine grasgrüne, bei 50° verwitternde tafel- oder säulenförmige rhomboëdrische Krystalle ab, die man rasch zwischen Fliefspapier abpresst und bei ungefähr 30° trocknet. Sie enthalten 4 At. (36 Procent) Wasser, die bei Luftabschluss in höherer Temperatur ausgetrieben werden können; es bleibt dann wasserfreies Chlorür als weifse oder grünliche Salzmasse zurück. Hat die Luft hierbei Zutritt, so bildet sich Chlorid, welches sich gröfstentheils mit dem Wasser verflüchtigt und ein basisches dunkelgrünes, blättriges Salz bleibt zurück, das sich mit Hinterlassung von Oxyd in Wasser löst. Nach der preufsischen Pharmacopöe wird durch Verdampfen (am besten durch rasches Abdestilliren des Wassers in einer Retorte) aus der Lösung des Eisens in Salzsäure das *Ferrum muriaticum oxydulatum* dargestellt. Es enthält meist etwas Chlorid, welches bei der Lösung z. Th. als basisches Chlorid ungelöst zurückbleibt. In seinem achtfachen Gewichte Weingeist gelöst, stellt dieses Salz die officinelle Eisentinctur, *Tinct. Ferri muriatici s. salita* dar.

An der Luft zieht das Eisenchlorür Wasser an und zerfliefst, nimmt aber dabei noch rascher als Eisenvitriol Sauerstoff auf, es setzt sich rostgelbes basisches Chlorid ab und neutrales Chlorid findet sich in der Lösung.

Stickoxydgas wird von Eisenchlorürlösung mit braunschwarzer Farbe absorbirt, 100 Thle. Chlorür vermögen 10,7 Thle. Stickoxyd aufzunehmen, was der Formel $2\,FeCl_2 + NO$ entspricht. In fester Form ist diese Verbindung nicht bekannt.

Wird eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Chlorkalium warm vermischt oder diese Lösung bei sehr gelinder Temperatur verdampft, so erhält man blassblaugrüne wasserhaltige Krystalle, welche ein Atom jedes Salzes enthalten, also nach der Formel $KCl_2 + FeCl_2$ zusammengesetzt sind.

Die entsprechende Verbindung von Chlorammonium mit Eisenchlorür erhält man entweder auf dieselbe Weise oder durch anhaltendes Kochen von Eisenfeile mit concentrirter Salmiaklösung; es entweichen hierbei Wasserstoff und Ammoniak mit den Wasserdämpfen. Wird Ammoniakgas über das trockene Eisenchlorür geleitet, so verbindet es sich auch hiermit direct, das Salz schwillt dabei auf und zerfällt zu einem weifsen Pulver, das aus der Luft Wasser und Sauerstoff anzieht und sich in ein Gemenge von basischem Eisenchlorid und Ammonium-Eisenchlorid verwandelt. Andere Chlorür-Doppelsalze sind nicht untersucht. *Schn.*

Eisencyanid. Diese Verbindung ist im reinen Zustande nicht bekannt. Bei der Fällung von Ferridcyankalium durch Kiesel-Eisenfluorid erhält man eine dunkelbraune Lösung, die sich beim Abdampfen

Digitized by Google

zerlegt, blau wird und Berlinerblau hinterlässt. Ueber ihre Doppelverbindungen s. Ferridcyanverbindungen. *Schn.*

Eisencyanür, Cyaneisen, blausaures Eisenoxydul scheint ebenfalls im reinen Zustande nicht darstellbar. Wird ein Eisenoxydulsalz mit Cyankalium versetzt, so entsteht ein voluminöser rothgelber Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels sich mit gelber Farbe löst und Ferrocyankalium bildet (s. d.). Wird Ferrocyanammonium vorsichtig erhitzt, so erhält man ein in Wasser unlösliches, an der Luft unveränderliches, gelbliches Pulver, indem Wasser und Cyanammonium sich verflüchtigen; aber es ist seine Zusammensetzung nicht mit Bestimmtheit bekannt. Nach Robiquet soll man es in kleinen gelblichen Krystallen erhalten, wenn Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen und bei Ausschluss der Luft einige Zeit stehen gelassen wird. Das blaue Pulver wird weifs und allmälig sollen sich kleine Krystalle ausscheiden, welche sich an der Luft aber schnell blau färben. Berzelius ist es nicht gelungen, sie darzustellen. Diese Verbindung ist, gleich der vorhergehenden, besonders durch ihre Doppelverbindungen interessant, s. Ferrocyanverbindungen.

Schn.

Eisencyanür-Cyanid. Siehe Berlinerblau, Thl. I. Seite 752. Man erhält nach Pelouze eine nach der Formel $FeCy_2 + Fe_2Cy_6 + 4$ aq. zusammengesetzte Verbindung durch Behandeln einer kochenden Lösung von Ferro- oder Ferridcyankalium mit überschüssigem Chlorgas, wodurch ein grünes Pulver gefällt wird, welches mit 8—10mal soviel concentrirter Salzsäure gekocht wird, um Eisenoxyd und Berlinerblau aufzulösen, worauf man es schnell auswäscht und im luftleeren Raume trocknet. Beim Erhitzen bis zu 180° verliert es Cyan, etwas Blausäure und Wasser und wird röthlichblau. Kalilauge zerlegt es in Eisenoxyd und Ferro- und Ferridcyankalium. *Schn.*

Eisenerde, blaue, s. Eisenblau.

Eisenerze. In der ausgedehntesten (theoretischen) Bedeutung kann man hierunter alle diejenigen Mineralien verstehen, welche Eisen als einen ihrer Bestandtheile enthalten. Der Techniker dagegen nennt nur diejenigen eisenhaltigen Mineralien »Eisenerze«, aus denen Eisen mit Vortheil gewonnen werden kann, d. h. welche keine solche Menge oder Art von anderen Bestandtheilen bei sich führen, dass dadurch einerseits die Gewinnung des Eisens im Grofsen ökonomisch unmöglich, andererseits ein unbrauchbares, verunreinigtes Product erhalten wird. Durch diese Bedingungen wird der Kreis der eisenhaltigen Mineralien, von denen hier die Rede seyn kann, sehr beschränkt, und es lassen sich zu den Eisenerzen nur hauptsächlich rechnen: 1) Magneteisenstein (72 Proc. Eisen) 2) Eisenglanz (70 Proc. E.) 3) Rotheisenstein (70 Proc. E.) 4) Brauneisenstein (50—60 Proc. E.) 5) Raseneisenstein (40—50 Proc. E.) und Spatheisenstein (45 Proc. E.). In hüttenmännischer Beziehung kann man die Eisenerze in leicht und schwer schmelzbare, oder besser, in leicht und schwer reducirbare eintheilen. Die ersteren sind solche, welche bei der dem Schmelzprocesse vorhergehenden Röstung einen mehr oder weniger porösen Zustand erhalten, der es den reducirenden Gasarten im Hohofen möglich macht, die Reduction und Schmelzung schnell herbei zu führen. Zu diesen gehören: Brauneisenstein, Raseneisenstein und Spatheisenstein. Bei den beiden ersteren bewirkt die bei höherer Temperatur eintretende Ent-

Digitized by Google

weichung des Wassers, und bei dem letztern die der Kohlensäure den porösen Zustand. Eisenglanz, Magneteisenstein und Rotheisenstein sind dagegen schwer reducirbare Erze, weil sie beim Rösten (in Stücken) nur wenig verändert, und nur allenfalls mürbe gebrannt werden, d. h. durch die Hitze Sprünge bekommen, welche aber den reducirenden Gasarten kein so vollkommenes Eindringen erlauben, wie dies bei dem porösen, schwammartigen Zustande der genannten leicht reducirbaren Erze der Fall ist. *Th. S.*

Eisenextract. *Extractum ferri pomatum s. cydoniatum*, unreines äpfelsaures Eisenoxyd, wird erhalten durch Vermischen eines Breies von Quitten oder säuerlichen Aepfeln, durch Zerreiben auf einem Reibeisen erhalten, mit dem 6ten Theil Eisenfeile, zwei- bis dreitägige Digestion und häufiges Umrühren der Masse, bis sie schwarzbraun ist, stark nach Eisen schmeckt und kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Man kocht dann in einem eisernen Gefäfse kurze Zeit, colirt, presst, erhitzt mit etwas Wasser nochmals und presst wiederum aus; die klar colirte Flüssigkeit wird am besten im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es ist weniger anzurathen, den ausgepressten Aepfelsaft mit Eisenfeile zu digeriren, weil dann die Berührung mit der Luft weit geringer ist und die Oxydation und Lösung des Eisens weit langsamer erfolgt. Das Eisenextract ist eine schwarzbraune, zerfliefsliche, bisweilen mit der Zeit körnig krystallinisch werdende Salzmasse, die süfs, zusammenziehend eisenhaft schmeckt, sich leicht, aber nicht ganz klar, in Wasser löst und zur Darstellung der *Tinctura martis pomata* dient. *Schn.*

Eisenfluorid, *Fluoretum ferricum*, Fe_2F_6. Man erhält eine dem Eisenoxyd entsprechende Fluorverbindung durch Lösung von Oxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Diese Lösung ist ungefärbt, liefert beim Verdunsten ein blassrothes Salz von süfslich zusammenziehendem Geschmack, ist in Wasser vollkommen löslich. Durch Zusatz von Ammoniak, sey es in geringer oder überschüssiger Menge, wird stets basisches Eisenfluorid gefällt, was durch Behandeln mit einer noch gröfseren Quantität des Fällungsmittels nicht zerlegt wird, gelb von Farbe ist, beim Trocknen rostgelb und pulverig wird. Mit Fluorkalium verbindet sich das Eisenfluorid in zwei Verhältnissen, je nachdem das eine oder andere Salz vorherrscht. Wird nämlich eine Auflösung von Eisenfluorid in Fluorkaliumlösung getropft, so entsteht eine schwer lösliche, farblos krystallinische Verbindung nach der Formel $3\,K\,F_2 + Fe_2F_6$, herrscht dagegen das Eisenfluorid vor, so verbinden sich nur 2 At. KF_2 mit 1 At. Fe_2F_6. Sind die Auflösungen kochend heifs gewesen, so setzen sich bei langsamem Erkalten deutliche Krystalle dieser Salze ab (Berzelius). *Schn.*

Eisenfluorür, *Fluoretum ferrosum*, FeF_2. Es wird durch Auflösung von Eisen in Flusssäure dargestellt. Es krystallisirt aus der Flüssigkeit in dem Mafse, als sich die Säure sättigt, in farblosen, kleinen, rechtwinklich vierseitigen Täfelchen, weil es in säurehaltigem Wasser leichter als in reinem löslich ist, in welchem letzteren es sich nur schwer löst. Es enthält Krystallwasser, was die Zersetzung des Salzes veranlasst, wenn es rasch zum Glühen erhitzt wird; hat man es aber bei gelinder Wärme von dem Krystallwasser befreit, so kann es alsdann ohne Zersetzung geglüht werden. An der Luft bedecken sich die Kry-

Digitized by Google

stalle allmälig mit einem braunen Pulver. Mit Fluorkalium bilden sie ein lösliches, körnig krystallinisches Salz (Berzelius). *Schn.*

Eisenglanz. Natürlich vorkommendes krystallisirtes Eisenoxyd (Fe_2O_3), nur zuweilen verunreinigt, besonders durch Spuren von Titan und Chrom. Seine Krystallform ist rhomboëdrisch (3 und 1 axig), und seine Spaltbarkeit parallel den Rhomboëderflächen. Härte: etwa die des Feldspathes. Farbe: eisenschwarz bis stahlgrau. Strich: braunroth bis röthlich braun. Glanz: metallisch. Spec. Gew.: 5—5,3. Zuweilen sind die Krystalle des Eisenglanzes schön buntfarbig angelaufen, wie dies besonders mit denen von Elba der Fall ist. Nur selten zeigt sich der Eisenglanz magnetisch, und in diesem Falle rührt sein Magnetismus wahrscheinlich von einer geringen Quantität eingemengten Magneteisensteines her. Erwärmte Salzsäure löst das gepulverte Mineral auf. — Der Eisenglanz findet sich auf Lagern, Ausscheidungen und als eingesprengter Bestandtheil in der Urformation, ferner auf Gängen und in vulkanischen Gesteinen. In den letzteren tritt er zum grofsen Theil als Sublimationsproduct auf, wie z. B. im Vesuv. Man hat dies durch die Annahme zu erklären gesucht, dass sich zuerst Eisenchlorid sublimirt habe, welches später durch Wasserdämpfe in krystallinisches Eisenoxyd und Salzsäure zersetzt worden sey. *Th. S.*

Eisenglimmer, ist nur eine blättrige, glimmerartige Varietät des Eisenglanzes, welche in dünnen Blättchen rubinroth durchscheinend ist. Zuweilen tritt er als Gemengtheil von Urgebirgsarten auf, in denen er den Glimmer ersetzt, so z. B. in einem Granite am Fichtelgebirge (Gleifsinger Fels) und im sogenannten Eisenglimmerschiefer (Quarz und Eisenglimmer) von Minas Geraës in Brasilien. *Th. S.*

Eisenjodid, *Jodetum ferricum*, Fe_2J_6. Es ist noch wenig bekannt. Entsteht wohl beim Hinüberleiten von Joddämpfen über erhitzten Eisendraht. Die Lösung ist braunroth; es bildet mit Eisenoxyd ein basisches Salz, das beim Erhitzen Jod und Wasser abgiebt und einen magnetischen Rückstand hinterlässt. Das Jod scheint sich aus der Jodwasserstoffsäure abzuscheiden, die sich bei der Zerlegung von Jodid mit Wasser unter Bildung von Oxyd erzeugt. Wird Oxydhydrat mit Jodwasserstoffsäure digerirt, so löst sich wie in Chlorwasserstoffsäure eine weit gröfsere Menge, als der Formel Fe_2J_6 entspricht; es bildet sich somit, wie dort, ein lösliches basisches Salz. Zugleich findet sich Jodür in der Lösung, was wohl nur durch eine Reduction von Eisenoxyd durch Jodwasserstoffsäure zu Oxydul erklärbar scheint.

Schn.

Eisenjodür, *Jodetum ferrosum*, FeJ_2. Wenn überschüssige Eisenfeile mit Jod zusammengerieben wird, so verbinden sich beide unter starker Wärmeentwickelung zu Eisenjodür, einer braunen, bei Rothglühhitze schmelzenden, in höherer Temperatur sich verflüchtigenden Masse (Gay-Lussac). In Wasser gelöst ist es eine blass blaugrüne Flüssigkeit, die man auch erhält, wenn Eisenfeile mit Wasser und Jod digerirt wird. Aus dieser Lösung erhält man durch Verdampfung bei Luftabschluss grüne, zerfliefsliche, an trockener Luft sich mit einem braunen Pulver überziehende Krystalle, die nach der Formel $FeJ_2 + 4$ aq. (Smith) zusammengesetzt sind. Der Luft ausgesetzt, färbt sich die Flüssigkeit rasch braun unter Bildung von Jodid und Oxyd, welche sich als basisches Jodid mit gelbbrauner Farbe

Digitized by Google

absetzen. An der Luft abgedampft, geht aus der concentrirten Lösung mit den Wasserdämpfen zugleich Jod fort (Preufs) und es soll sich sogar bei gewöhnlicher Temperatur diese Lösung in Oxyd und krystallinisches Jod zersetzen [1]). Das freie Jod scheint sich aus der Jodwasserstoffsäure abzuscheiden, die sich neben Eisenoxyd bildet, durch Zerlegung von Jodid mit Wasser. Die Lösung von Eisenjodür wird zu einer zweckmäfsigen Darstellungsweise des Jodkaliums benutzt. Man bereitet sie sich hierzu, indem 2 Thle. Eisenfeile mit ebensoviel Wasser übergossen und mit halb soviel Jod in einem langhalsigen Kolben nach und nach versetzt und zuletzt etwas erwärmt werden. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, das überschüssige Eisen mit Wasser abgewaschen und die Lösung alsbald angewendet. Auf diese Weise schreibt auch Kerner vor, das Jodeisen zu medicinischem Gebrauche jedesmal aus einer abgewogenen, entsprechenden Menge Jod frisch darzustellen, was sicher die beste Vorschrift ist, wenn man stets dasselbe Präparat verabreichen will. Von Wackenroder und Geifsler sind Vorschriften zur Verabreichung des Jodeisens in Zuckersyrup gelöst, gegeben worden. Dies schützt aber keinesweges vor der Veränderung des Präparats, sondern nur vor der Fällung des Oxyds. Doch hat namentlich die Vorschrift des Letzteren als *Syrup. Ferri jodati* Eingang gefunden. Er bereitet das Eisenjodür wie angegeben, wäscht das Eisen mit soviel Wasser ab, dass die Flüssigkeit viermal soviel als das angewandte Jod wiegt und löst darin sechsmal soviel Zucker auf. Mit der Zeit färbt sich der anfangs farblose Syrup bräunlich [2]). *Schn.*

Eisenkies s. Schwefelkies.

Eisenkiesel, ist ein durch Eisenoxyd gefärbter rother, brauner oder gelber Quarz, theils krystallinisch, theils in deutlichen Krystallen vorkommend. Auf letztere Art findet er sich von vorzüglicher Schönheit zu St. Jago di Compostella in Spanien, auch zu Iserlohn. *Th. S.*

Eisenkitt. Kitte, welche man zur Verbindung von Eisen mit Eisen oder Stein mit Eisen anwendet und deren wesentlichster Bestandtheil Eisen ist.

Die einfachste Vorschrift ist, Eisenfeile mit Weinessig oder verdünnter Schwefelsäure angerührt, oder Eisenfeile mit gleichviel gepulvertem Eisenvitriol vermengt und mit Weinessig oder verdünnter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angemacht, in die Fugen fest einzudrücken und so lange trocknen zu lassen, bis die Masse ganz hart geworden. Dieser Kitt wird häufig auch bei dem Verbinden von Stein mit Stein, wie z. B. bei der Anlage von Wasserbehältern, Terrassen u. s. w. verwandt. Sehr haltbar wird Eisen mit Eisen verkittet, wenn 50 — 100 Thle. Eisenfeile mit 1 Thl. Schwefelblumen vermengt und mit Wasser, in dem man 1 Thl. Salmiak gelöst hat, zur steifen Mörtelconsistenz angerührt, auf die blank geschabten Eisenflächen aufgetragen und fest angedrückt werden. Zum Verkitten von Eisenröhren u. s. w., die Glühhitze auszuhalten haben, wendet man eine Masse aus 4 Theilen Eisenfeile mit 2 Thln. Thon und 1 Thl. gepulverter Porzellankapseln an, die man gut mengt, mit einer gesättigten Salzlösung

---

[1]) Ann. d. Pharm. XXIX. S. 329.
[2]) Vergl. Ann. d. Pharm. XXIX. S. 186 u. XXX. S. 117.

Digitized by Google

zum Teige anrührt und möglichst anpresst. Man nennt diese Art von Kitte auch Rostkitte (s. ferner Oelkitt). *Schn.*

Eisenkugeln s. Eisenweinstein.

Eisenlegirungen. Man versteht hierunter gemeiniglich weniger die Verbindungen, welche das chemisch reine Eisen, sondern meist nur diejenigen, welche das kohlenstoffhaltige Eisen (Gusseisen, Stahl, Stabeisen) mit anderen Metallen eingeht. Die Verbindungen der erstern Art sind zum Theil noch gar nicht dargestellt, obgleich es zu vermuthen ist, dass sich hierbei manche interessante Resultate ergeben würden. Je kohlenstoffreicher ein Eisen ist, desto schwieriger ist es im Allgemeinen mit gröfseren relativen Quantitäten anderer Metalle zu legiren. Es nimmt in diesem Zustande oft kaum mehr als etwa 1 Proc. von einigen derselben auf. Eine solche geringe Neigung, sich mit kohlenstoffhaltigem Eisen zu verbinden, zeigen besonders folgende Metalle: Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zink, Blei, Antimon, Titan, Chrom, Kalium, Natrium, Calcium und Aluminium. Doch auch mit manchen von diesen Metallen würde sich Eisen bestimmt in beliebigen relativen Mengen zusammenschmelzen lassen, wenn man es in kohlenstofffreiem Zustande anwendete. Um solche Legirungen zu erhalten, kann man auf folgende Weise verfahren.

Stücke von feinem Eisendraht werden mit 25 Proc. reinem Eisenoxyd und einer beliebigen Menge eines andern, auf irgend eine Weise in fein vertheilten Zustand gebrachten Metalles gemengt, das Gemenge in einen hessischen Tiegel gethan, mit einer Schicht reinen Glaspulvers bedeckt, der Tiegel auf die gewöhnliche Art verschlossen und in einem gut ziehenden Windofen einer hohen Temperatur ausgesetzt. Besser noch ist es, die Schmelzung in einem Sefström'schen Gebläseofen vorzunehmen. Der Zusatz von Eisenoxyd bewirkt die Verbrennung der in dem Eisendrahte enthaltenen Kohle, und man erhält nun eine Legirung von fast gänzlich kohlefreiem Eisen. — Beim Gusseisen sind kleine Beimischungen von fremden Metallen zum Theil gleichgültig, zum Theil wirken sie schädlich, wie z. B. Arsenik, Kupfer; beim Stahl dagegen sind einige von guter Wirkung (s. Stahllegirungen). Ein kleiner Mangangehalt des Stabeisens soll verbesserte Eigenschaften des letztern zur Folge haben. Aufserdem ist keine Eisenlegirung bekannt, die eine gröfsere Anwendung gestattet. *Th. S.*

Eisenmohr s. Eisenoxydul-Oxyd.

Eisenniere s. Adlerstein Thl. I. S. 96.

Eisenöl s. Eisenchlorid.

Eisenocher. Unter dieser Benennung versteht man hauptsächlich das natürlich vorkommende, mehr oder weniger durch mancherlei Substanzen verunreinigte, erdige Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Man unterscheidet rothen, braunen und gelben Eisenocher. Der erstere enthält wasserfreies Eisenoxyd, der zweite Eisenoxydhydrat als färbenden Bestandtheil. Der gelbe Eisenocher scheint in einigen Fällen ein höheres Hydrat zu enthalten, als das, welches den Brauneisenstein bildet; in anderen Fällen dürfte aber auch das Eisenoxyd desselben mit noch anderen Substanzen als Wasser verbunden seyn. So z. B. entsteht durch Verwitterung des Schwefelkieses im Alaunschiefer ein gelber Eisenocher von der Zusammensetzung:

Digitized by Google

4 (Fe_2O_3 . SO_3) + KO . SO_3 + 9 H_2O. Anstatt des Gliedes KO . SO_3 tritt auch NaO . SO_3 auf. Aus eisenvitriolhaltigen Quellen setzt sich ein gelber Ocher ab, von der Zusammensetzung 2 Fe_2O_3 . SO_3 + 3 H_2O. Auch rothbraune Ocher giebt es, welche Schwefelsäure enthalten, so z. B. ein solcher, ebenfalls bei der Verwitterung des Alaunschiefers entstehender ist 2 (7 Fe_2O_3 . SO_3) + 21 H_2O oder er kann auch als ein Gemenge von 1 At. 2 Fe_2O_3 . SO_3 mit 5 At. Fe_2O_3 . 2 H_2O angesehen werden. *Th. S.*

Eisenmulm (Eisenmohr). Ein erdiger Magneteisenstein, zuweilen auch in derben Massen vorkommend und mit rothem Eisenocher gemengt. An einigen Orten scheint es, als sey er das Product von der Einwirkung unterirdisch entwickelter, reducirender Gasarten auf Braun- (vielleicht auch Roth-) Eisenstein. Dies ist nach Pusch z. B. der Fall mit einem dichten Eisenmulm der Töplitzer Gegend. *Th. S.*

Eisen-Nickelkies. Ein Nickelerz von der Zusammensetzung 2 (Fe S) + Ni S. Das Ergebniss einer damit vorgenommenen Analyse war: 36,64 Schwefel, 40,21 Eisen, 21,07 Nickel, 1,78 Kupfer. Der Kupfergehalt rührt von eingemengtem Kupferkies her. Das Mineral hat eine licht broncebraune, ins Speifsgelbe übergehende Farbe, nicht starken metallischen Glanz, einen körnig muschligen Bruch und 4 deutliche Blätterdurchgänge, parallel den Flächen eines regulären Octaëders. Es ist nicht magnetisch. Specif. Gew. 4,60. Der Eisennickelkies kommt, mit Kupferkies und etwas Magnetkies, in einem Hornblendegestein eingewachsen vor, welches gangförmig in der Urformation aufzutreten scheint. Fundort: Oevre Guldbrandsdalen bei Lillehammer in Norwegen. *Th. S.*

Eisenoxyd. *Oxydum ferricum*, *Ferrum oxydatum*, *Peroxyde de fer*, *Crocus Martis*, Eisensafran, *Ferrum oxydatum fuscum*, Fe_2O_3.

Das Eisenoxyd gehört zu den verbreitetsten Körpern auf unserer Erdoberfläche und findet sich in fast reinem Zustande, krystallisirt und krystallinisch als Eisenglanz und Rotheisenstein, Blutstein, im amorphen Zustande als gewisse Ockerarten, hierin häufig mit viel Thon und dergleichen gemengt. Es ist ein Bestandtheil der Thoneisensteine, des Magneteisensteins, der Sumpferze, einer Menge von Silicaten und vieler anderer Mineralien. Man erhält es leicht durch Glühen von Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd oder Eisenfeile bei hinreichendem Luftzutritt und einer Temperatur, die nicht so hoch steigt, dass es dadurch zerlegt wird, was übrigens erst in der stärksten Weifsglühhitze stattfindet; oder durch Glühen bis zur vollständigen Verjagung der Säure von salpetersaurem Salz, oder durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter. Durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man ein Oxyd, welches stets etwas Säure zurückhält, die nur durch Kochen desselben mit Alkalien ausgezogen werden kann. Im unreinen Zustande wird es auf diese Weise bei der Fabrication der rauchenden Schwefelsäure gewonnen und als *Colcothar*, *Caput mortuum*, englisch Roth, Juwelierroth in den Handel gebracht. Am einfachsten erhält man es rein aus dem mit Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat durch Glühen.

Die Farbe des Eisenoxyds variirt sehr je nach seiner Darstellung in den verschiedensten Nüancen von roth bis braunroth, fast schwarz. Es wird durch sehr heftiges Weifsglühen unter Ent-

Digitized by Google

weichen von Sauerstoff zu Oxyduloxyd reducirt; dies ist der Grund, weshalb beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoff kein Oxyd erhalten wird. Es ist nicht flüchtig; die scheinbare Flüchtigkeit desselben unter gewissen Verhältnissen rührt, wie Mitscherlich gezeigt hat, daher, dass Eisenchlorid sich verflüchtigt und sich bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von Wassergas in Eisenoxyd und Salzsäure zerlegt. Bei Vermengung von Kochsalz mit calcinirtem Eisenvitriol und Erhitzen des Gemenges sieht man an den Rändern des Tiegels Krystallchen von Eisenoxyd sich bilden; auf diese Weise findet diese Bildung bisweilen auch in Töpferöfen, wo Steinzeug mit Kochsalz glasirt wird, und ähnlich in vulcanischen Gegenden Statt. Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren; nach dem Glühen, wobei es nach Berzelius bisweilen wie Chromoxyd plötzlich erglüht, in verdünnten Säuren sehr schwer, und selbst in concentrirten nur langsam auflöslich. Es ist nicht magnetisch, das natürlich vorkommende wird jedoch oft wegen eines geringen Oxydulgehalts schwach vom Magnet angezogen.

Es ist sehr hart, so dass das krystallisirte am Stahle Funken zu geben pflegt. Geschliffen dient es (als sogenannter Blutstein) zum Poliren von Gold und Silber. Das gebrannte rothe Oxyd wird als Polir- und Putzpulver verwendet. Künstlich bereitet man dieses Pulver durch Rösten von künstlichem Schwefeleisen an der Luft, bis aller Schwefel verflüchtigt ist. Das beste englische Putz- und Polirroth soll aber nach Faraday erhalten werden durch Vermengen von 2—3 Thln. Kochsalz und 1 Thl. geröstetem Eisenvitriol und Glühen, bis keine Dämpfe mehr entweichen; der Rückstand darf dann nur noch mit Wasser ausgezogen werden, und man erhält ein dunkelbraunes, schuppiges, zu den genannten Zwecken sehr vorzügliches Pulver. Wasserstoff reducirt das Eisenoxyd schon unter der Glühhitze, Kohle und Kohlenoxydgas bei der Weifsglühhitze vollständig. In Chlorgas erhitzt absorbirt das Eisenoxyd nach Gay-Lussac Chlor, ohne Sauerstoff-Entwickelung. Trockenes Eisenoxydhydrat schmilzt in Chlorgas zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die in der Siedhitze Indigo entfärbt, aber alles Chlor verliert nach Gay-Lussac. Mit fixen kohlensauren Alkalien verbindet es sich beim Schmelzen zu bestimmten Verbindungen unter Austreibung der Kohlensäure, die aber durch Auflösung in Wasser zerlegt werden (Schaffgotsch). *Schn.*

Eisenoxyd-Kali, blausaures s. Ferridcyankalium.

Eisenoxyd-Kali, blausaures, Doppelsalze s. Ferridcyankalium-Doppelverbindungen.

Eisenoxydhydrat. *Ferrum oxydatum hydraticum, Hydrate d'oxyde de fer, Ferrum oxydatum flavum*, Rost, fälschlich häufig *Ferrum carbonicum*, kohlensaures Eisenoxyd genannt.

Kommt ebenso häufig in der Natur wie das Eisenoxyd vor, als Brauneisenstein, Lepidokrokit, brauner Glaskopf, türkische Umbra (nicht Köllnische), gelber Ocker u. s. w. Rubinglimmer; mit verschiedenem Wassergehalte.

Wenn sich Eisen in einer gröfseren Menge Wasser allmälig vollständig oxydirt, so bildet sich sogenannter Rost von hellpomeranzengelber Farbe; er besteht aus 2 At. Oxyd und 3 At. Wasser. Am leichtesten er-

hält man es durch Fällen der Eisenoxydsalze, vermittelst der Alkalien. Man kann jedoch auf diese Weise kein reines Oxydhydrat darstellen, da bei Anwendung von weniger Alkali, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes nöthig ist, stets basisches Oxydsalz gefällt wird, bei Anwendung von überschüssigem Alkali aber dies theilweise sich mit dem Eisenoxyd verbindet und mit niedergeschlagen wird, ohne dass es durch Wasser entzogen werden kann. Hat man Ammoniak angewendet, so erhält man durch Glühen reines Oxyd, welches übrigens die Eigenschaft, Ammoniak aus der Luft aufzunehmen, beibehält, wie dies alles Eisenoxyd in hohem Grade vermag, und daher auch, ob in der Natur gefunden oder künstlich erhalten, fast immer ammoniakhaltig befunden wird. Hierauf hat zuerst Vauquelin bei einer gerichtlichen Untersuchung von Rostflecken aufmerksam gemacht. Nach Gmelin enthält durch Fällung mit Ammoniak erhaltenes, bei 100° getrocknetes Eisenoxydhydrat 18,5 Proc. Wasser, somit wäre ein solches nach der Formel $Fe_2O_3 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt. Durch Oxydation von feuchtem, kohlensaurem Eisenoxydul an der Luft entsteht ebenfalls Oxydhydrat. Wenn Eisen in feuchter Luft rostet, so findet diese Oxydation zum grofsen Theile auf Kosten des Sauerstoffs der Luft Statt, gleichzeitig aber auch durch Zerlegung des Wassers bei der steten Gegenwart von Kohlensäure, und da die Luft stets Ammoniak enthält, so findet sich dies ebenfalls immer, so wie etwas kohlensaures Oxydulsalz meistens in dem Eisenrost.

Das Eisenoxyd und Oxydhydrat werden jetzt wenig mehr als Arzneimittel angewandt. Nur als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen wird das mit Ammoniak gefällte, noch feuchte Oxydhydrat als höchst zweckmäfsig empfohlen (Bunsen). Es muss hierzu aus einer vollkommen oxydirten Lösung durch Ammoniak gefällt und vollkommen ausgewaschen sein. Wegen des allzugrofsen Volumens, welches es in diesem Zustande einnimmt, hat man empfohlen, sich das hierzu zu verwendende Oxydhydrat durch Fällen von Oxydulhydrat aus Eisenvitriol mit Ammoniak darzustellen, es an der Luft in dünnen Lagen vollkommen sich oxydiren zu lassen und dann so bei ganz gelinder Wärme getrocknet zu Pulver zerrieben, für den Gebrauch vorräthig zu halten. *Schn.*

Eisenoxydsalze. Das Eisenoxyd ist eine schwache Salzbase; es bildet mit den Säuren, von denen es, um neutrale Salze zu bilden, drei Atome aufnimmt, da es 3 At. Sauerstoff enthält, gelbe oder rothgelbe Lösungen, die gelbe oder rothgelbe, oft auch farblose Salze liefern, von herbem, zusammenziehendem, tinteartigem Geschmack. Die wasserfreien Salze sind durchgängig weifs. Es besitzt eine grofse Neigung, basische Salze zu bilden, die meist gelb oder braun sind, ebenso wie die Lösungen der löslichen derselben, die meisten sind aber unlöslich in Wasser. Die löslichen, neutralen Eisenoxydsalze reagiren schwach sauer, sind meist sehr schwer krystallisirt zu erhalten, bilden öfter amorphe oder zerfliefsliche Massen. Durch kaustische Alkalien werden ihre Lösungen mit rothbrauner Farbe gefällt, durch kohlensaure etwas heller; in einem grofsen Ueberschuss der letzteren ist der Niederschlag löslich. Hierauf gründet sich die Bereitung der Stahl'schen Eisentinctur, *Tinctura martis alcalisata Stahlii*, welche erhalten wird durch Lösung von Eisenfeile in

Digitized by Google

starker Salpetersäure und Versetzen der erhaltenen Lösung mit kohlensaurem Kali, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder völlig verschwindet. — Durch Auswaschen mit Wasser sind die durch Alkalien erzeugten Niederschläge nicht vollständig davon zu befreien. Sulfhydrate und lösliche Schwefelmetalle fällen sie mit schwarzer Farbe. Oxydsalze, die eine stärkere Säure enthalten, werden durch hineingeleiteten Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zu Oxydulsalzen reducirt; nur bei einigen mit ganz schwachen Säuren entsteht zugleich Schwefeleisen, ein schwarzer, in Säuren leicht löslicher, an der Luft sich schnell oxydirender, rothbraun werdender, in Wasser, Alkalien und überschüssigen Sulfhydraten und Schwefelmetallen unlöslicher Niederschlag.

Phosphorsaures Natron fällt die Oxydsalze weifs; dieser Niederschlag ist in einem grofsen Ueberschuss vom Fällungsmittel, von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak und Natron löslich. Oxalsaure Salze werden dadurch nicht gefällt. Ferrocyankalium bewirkt darin einen blauen Niederschlag (Berlinerblau). Ferridcyankalium färbt die Lösungen dunkler, ohne Bildung eines Niederschlages. Gallussäure bewirkt einen tiefblauschwarzen, in freien Säuren löslichen Niederschlag, Schwefelblausäure, sowie lösliche Cyanmetalle, färben Eisenoxydlösungen blutroth, Bernstein- und Benzoësäure bewirken blassbraune Niederschläge. Essigsaure Salze werden in der Kälte roth davon gefärbt, durch Erhitzen setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Durch nichtflüchtige organische Substanzen, wenn sie in hinreichender Menge in den Eisenoxydsalzlösungen gelöst sind, wird die Fällung des Oxyds durch Alkalien und alkalische Erden vollständig verhindert, nicht aber die Reaction von Ferrocyankalium und Sulfhydraten oder löslichen Schwefelmetallen, obwohl sie die Trennung der Niederschläge sehr erschweren (H. Rose). Durch Glühen werden die Salze mit flüchtiger Säure zersetzt, durch oxydirbare Substanzen mannichfacher Art werden sie zu Oxydul- oder Oxydul-Oxydsalzen reducirt. Schwefelsaure Indiglösung wird durch Erwärmen mit löslichem Eisenoxydsalz entfärbt, Zinnchlorür wird oxydirt, Schwefelwasserstoff in Wasser und niederfallenden weifsen Schwefel zerlegt. Viele organische Körper werden durch Behandeln mit aufgelöstem Eisenoxydulsalz in der Wärme zerstört, und in verschiedenartige Oxydationsproducte verwandelt, während das Eisenoxyd zu Oxyduloxyd reducirt wird (Wackenroder). Oxalsaures Eisenoxyd verwandelt sich, dem Lichte ausgesetzt, unter Kohlensäure-Entwickelung in Oxydulsalz (Bussy)[1]. Ferner bilden sich beim Kochen der Lösungen neutraler Eisenoxydsalze häufig basische unlösliche Verbindungen, ebenso wie bei unvollständiger Fällung durch Alkalien. Wird aber nur wenig Alkali zugesetzt, so bilden sich lösliche basische Salze, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt. Erst beim Kochen werden diese dann zum Theil gefällt.

Die mancherlei Doppelsalze, welche das Eisenoxyd mit den Alkali-Salzen bildet, sind oft mehr zum Krystallisiren geneigt, sie sind meist farblos. Viele derselben sind nicht näher untersucht, die Verbindungen mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammoniak (Eisenalaun) sind den entsprechenden Thonerde-, Chromoxyd- und Manganoxyd-Verbin-

---

[1]) Ueber Reduction der Eisenoxydsalze s. Schönbein im Journ. f. pract. Chem. Bd. 30. S. 129.

dungen dieser Salze analog zusammengesetzt und damit isomorph, ebenso die oxalsauren Alkali-Doppelsalze und die Verbindung von schwefelsaurem Chinin mit schwefelsaurem Eisenoxyd (Will). *Schn.*

Eisenoxydul, *Oxydum ferrosum*, *Oxydulum ferricum*, *Ferrum oxydulatum*, *Protoxyde de Fer*, FeO.

Im reinen Zustande kommt das Eisenoxydul in der Natur nicht vor, dagegen häufig in Verbindung mit anderen Körpern, wie im Spatheisenstein, im Magneteisenstein, in einer grofsen Menge von Silicaten u. s. w. Seine chemische Darstellung im isolirten Zustande bietet grofse Schwierigkeiten. Nach Wackenroder [1]) soll man es durch Behandlung von Eisenoxyd mit Wasserstoffgas in einer weit unter dem Schmelzpunkte des Glases liegenden Temperatur ganz rein und metallfrei darstellen können. Nach Bucholz soll man es durch Oxydation des Eisens vermittelst Wasserdämpfen in der Glühhitze als schwarzes, sprödes Pulver, bei sehr hoher Temperatur als schmelzbare, metallglänzende, nicht glasartige Masse erhalten, die sich wie geglühte Thonerde in Säuren nur schwer löst, aber zuletzt mit den auf gewöhnliche Art durch doppelte Zersetzung dargestellten Oxydulsalzen vollkommen identische Salze bildet; nach Regnault und Gay-Lussac erhält man aber auf diese Weise stets Oxyduloxyd. — Das Eisenoxydulhydrat wird erhalten durch Fällen einer kochenden oxydfreien Eisenoxydulsalzlösung mit kochenden, also luftfreien kaustischen Lösungen der Alkalien als weifser, pulveriger Niederschlag, der ungemein schnell aus der Luft Sauerstoff anzieht, erst grünlich, dann schmutzig dunkelgrün, zuletzt braun wird, indem er sich in Eisenoxydhydrat verwandelt; beim Ausschluss der Luft mit Wasser gekocht, soll er schwarz werden durch Verlust seines Hydratwassers, in ähnlicher Weise wie z. B. Kupferoxydhydrat, indess ist dieser schwarze Niederschlag wahrscheinlich Oxydul-Oxyd. Nach Schmidt soll man beim Auswaschen des Niederschlages unter Vermeidung alles Luftzutritts und Trocknen desselben in Wasserstoffgas ein grünliches Pulver erhalten, was sich an der Luft schnell mit oft bis zum Glühen gehender Erhitzung oxydirt und roth wird. Im feuchten Zustande ist es nicht magnetisch. *Schn.*

Eisenoxydul-Oxyd, *oxidum ferroso-ferricum*, schwarzes Eisenoxyd. Die beiden Oxyde des Eisens scheinen in mehreren bestimmten Verhältnissen sich mit einander zu verbinden. In der Natur kommt eine solche Verbindung vor als Magneteisenstein (s. d. Art.), theils derb, theils krystallisirt in Formen des regulären Systems. Sie besteht aus 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Eisenoxydul, und gehört jener merkwürdigen Gruppe isomorpher Mineralstoffe an, in denen ein Oxyd von der Formel RO und ein Oxyd R_2O_3 in gleicher Atomenanzahl verbunden sind. Dieselbe Verbindung bildet sich stets unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wenn über glühendes metallisches Eisen Wasserdämpfe geleitet werden (Gay-Lussac, Regnault). So erhalten, bildet sie eine schwarze metallglänzende spröde Masse von 5,4 specif. Gew., die beim Zerreiben ein schwarzes Pulver giebt. Nach Regnault setzt sie sich auch oft in kleinen regulären Octaëdern auf dem Eisen ab. Von Säuren wird sie sehr schwierig und langsam auf-

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 35. S. 279 — 283 u. Bd. 36. S. 22 — 30. Pharm. Centralbl. S. 47. Jahrg. 1844.

Digitized by Google

gelöst. Wird sie mit weniger Säure, als zu ihrer vollständigen Auflösung erforderlich ist, digerirt, so wird das Eisenoxydul ausgezogen mit Zurücklassung von rothem Oxyd. Dieser Umstand sowohl, wie die unten näher anzugebende Eigenschaft des Eisenoxyds, gleich einer Säure die Oxydation des Eisens auf Kosten von Wasser zu veranlassen, berechtigen dazu, die Verbindungen von Eisenoxydul und -Oxyd gewissermafsen als Salze zu betrachten, worin ersteres die Rolle der Base, letzteres die der Säure spielt.

Von gleicher Zusammensetzung mit dem Magneteisenstein sind wahrscheinlich auch die Producte, die man nach den folgenden Verfahrungsarten erhält und die bis jetzt nicht analysirt sind. Nach J. L. und Wr. wird festes Eisenchlorür, mit überschüssigem kohlensauren Natron vermischt, in einem Tiegel erhitzt, und nach dem Erkalten das Kochsalz mit Wasser ausgezogen, worauf Eisenoxydul-Oxyd als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Dasselbe bildet sich hierbei aus dem durch die Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Eisenchlorür zunächst entstandenen kohlensauren Eisenoxydul, dadurch, dass daraus in stärkerer Hitze die Kohlensäure ausgetrieben, ein Theil derselben aber dabei von dem Eisenoxydul zu Kohlenoxydgas reducirt wird (Schmidt). Das so erhaltene Product lässt sich, ohne sich höher zu oxydiren, auswaschen und trocknen. Durch Auflösen desselben in Salzsäure und Fällen mit überschüssigem Ammoniak erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher ebenfalls beim Auswaschen und Trocknen sich nicht verändert. Dieser Niederschlag enthält Wasser, welches er bei gelindem Erhitzen abgiebt. Nach einer andern von Wr. gegebenen Vorschrift werden zwei gleiche Mengen reinen oxydfreien Eisenvitriols, jede für sich, in Wasser aufgelöst, die eine Auflösung zum Sieden erhitzt, und durch nach und nach in kleinen Antheilen zugesetzte Salpetersäure vollständig oxydirt, dann die andere Auflösung hinzugemischt und die Mischung mit auf einmal im Ueberschuss zugesetztem Ammoniak niedergeschlagen. Es entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, den man mit der Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und dann abfiltrirt und auswäscht. Er lässt sich in gelinder Wärme ohne Veränderung trocknen, und bildet nach dem Trocknen ein bräunlichschwarzes Pulver, welches, bei Luftabschluss erhitzt, schwarz wird und dabei ungefähr 7 Proc. Wasser abgiebt. — Eisenoxydul-Oxyd, wahrscheinlich wasserhaltiges, erhält man ferner nach Wr. und Preufs, wenn man Eisenoxydhydrat mit Wasser und metallischem Eisen kocht. Das Eisen oxydirt sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und es bildet sich Oxydul-Oxyd als ein schwarzes Pulver, welches von dem überschüssigen metallischen Eisen sich leicht abschlämmen, und an freier Luft sich ohne Veränderung trocknen lässt, beim Trocknen in der Wärme aber sich leicht oxydirt und braun wird.

Verbindungen von Eisenoxyd und -Oxydul bilden sich auch, wenn metallisches Eisen in gröfseren Stücken in der Luft oder im Sauerstoffgase zum Glühen erhitzt wird. Das Eisen bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Oxydkruste, die durch Hämmern in spröden blättrigen Massen abspringt und die man Hammerschlag oder Glühspan nennt. Der Hammerschlag enthält stets Oxyd und Oxydul, aber in veränderlichen Verhältnissen, und aufserdem gewöhnlich metallisches Eisen, weshalb er mit Säuren Wasserstoffgas entwickelt. Die äufserste Schicht besteht immer hauptsächlich aus Oxyd und giebt deshalb einen rothen

Digitized by Google

Strich. Ueberhaupt scheint die Bildung von Oxydul-Oxyd unter diesen Umständen nur daher zu rühren, dass das an der Oberfläche sich bildende Oxyd von dem unterliegenden Metall reducirt wird, indem fein zertheiltes Eisen, hinreichend lange an der Luft geglüht, sich ganz in Oxyd verwandelt, vorausgesetzt, dass die Hitze nicht so stark ist, um das Oxyd unter Sauerstoffentwickelung zu zersetzen. Wird massives Eisen lange Zeit der Glühhitze ausgesetzt, so dass die sich bildende Oxydkruste eine gröfsere Dicke erhält, so findet man letztere, wenn man sie zerbricht, oft aus mehreren durch ihr Ansehen deutlich unterscheidbaren Lagen zusammengesetzt. Mosander hat ein solches Oxyd untersucht, welches sich auf einem Eisenstücke während 24stündiger Rothglühhitze gebildet hatte. Es bestand deutlich aus zwei Schichten, von denen die innere dunkel, blasig und ohne Glanz war und aus 72,92 Oxydul und 27,08 Oxyd bestand, welches einer Verbindung von 6 At. Oxydul und 1 At. Oxyd $= 6\,FeO + Fe_2O_3$ entspricht. Die äufsere Schicht war dicht und glänzend, und enthielt weit mehr Eisenoxyd (32 bis 53 Proc.); es zeigte sich aber, dass sie keine homogene Masse war, sondern dass der Gehalt an Oxyd in ihr von aufsen nach innen zu abnahm. — Berthier, welcher ganze und dünnere Krusten von Hammerschlag untersuchte, fand darin 34 bis 36 Proc. Eisenoxyd.

Wird metallisches Eisen im Knallgasgebläse verbrannt, so erhält man ein Oxyd, welches nur 6,8 Proc. Sauerstoff enthält (Marchand). Dieser Sauerstoffgehalt entspricht der Formel Fe_4O, indess ist es wahrscheinlicher, dass das auf diesem Wege erhaltene Product, welches sich in Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst, blofs ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Eisenoxydul-Oxyd und metallischem Eisen ist.

Das Eisenoxydul-Oxyd, sowohl das natürliche wie das auf irgend eine Weise in wasserfreier Form oder als Hydrat dargestellte, wird vom Magnet angezogen, und ersteres ist gewöhnlich selbst attractorisch. Es wird bei Glühhitze durch Kohle, sowie durch Kohlenoxydgas, zu Metall reducirt; durch Wasserstoffgas erfolgt diese Reduction schon bei ungefähr $+ 400^0$. Es findet als Arzneimittel Anwendung und wird dazu häufig dadurch bereitet, dass man Eisenfeile, mit Wasser durchfeuchtet, der Luft aussetzt. Es bildet sich dabei zuerst Eisenrost, welcher dann bewirkt, dass das metallische Eisen auf Kosten von Wasser sich in Oxydul verwandelt. Nach einigen Tagen wird das gebildete Oxydul-Oxyd abgeschlämmt und möglichst rasch ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Es führt in der Pharmacie den Namen Eisenmohr, *Aethiops martialis*. Ueber andere Bereitungsarten dieses Präparats s. d. Art. *Schn.*

Eisenoxyduloxydsalze. Das Eisenoxyduloxyd bildet mit den Säuren Salze, die zum grofsen Theil noch nicht untersucht sind. Sie sind wie die Oxydulsalze häufig grün, meist aber etwas dunkler gefärbt in's Gelbbraune ziehend. Mit Stoffen in Berührung, die sich nur mit dem Oxyd oder mit dem Oxydul verbinden können, zerfallen sie sehr leicht und vereinigen sich zum Theil damit, während das andere Salz gelöst bleibt; durch Alkalien wird Oxydoxydulhydrat grün gefällt, mit Kaliumeisencyanid bilden sie blaue Niederschläge. Kohlensaurer Kalk schlägt damit gekocht das Oxyd nieder, während das Oxydul gelöst bleibt (Fuchs). *Schn.*

Eisenoxydulsalze. Das Eisenoxydul hat eine starke Verwandtschaft zu den Säuren, weit stärker als das Oxyd; denn mit löslichen Oxydsalzen als Hydrat oder kohlensaures Salz zusammengebracht, fällt es jene und verbindet sich mit den Säuren. Die Oxydulsalze bilden sich stets, wenn metallisches Eisen mit Wasser, welches Säure enthält, in Berührung kommt, unter Zerlegung des Wassers. Die meisten sind in Wasser löslich und daraus krystallisirbar, manche sind in Wasser unlöslich, werden aber leicht von Säuren gelöst. Im wasserfreien Zustande sind fast alle farblos, mit Wassergehalt oder in Wasser gelöst, meist blassgrünlich gefärbt, von herbem, tintehaftem Geschmack. Reine und kohlensaure Alkalien bewirken in den ganz oxydfreien Lösungen weifse Niederschläge, die an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sehr schnell schmutzig grün und dann rothbraun werden. Ammoniaksalze lösen die Oxydul-Niederschläge leicht auf, weshalb mit Ammoniak das Oxydul nicht vollständig gefällt werden kann, und bewirken, wenn viel freie Säure vorhanden war, gar keinen Niederschlag in reinen Oxydulsalzen. Durch Einwirkung der Luft oxydiren sie sich aber und alles Eisen scheidet sich zuletzt als Oxyd ab [1]). Sulfhydrate und lösliche Schwefelmetalle fällen aus den Eisenoxydulsalzen schwarzes Schwefeleisen, welches in Wasser und einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, dagegen von Säuren leicht gelöst wird, und sich an der Luft schnell in Oxydsalz verwandelt. — Schwefelwasserstoff fällt das Eisen nur aus Salzen, deren Säure sehr schwach ist, oder wenn die Lösungen ganz neutral waren, theilweise. Ferrocyaneisenkalium bewirkt darin einen weifsen Niederschlag von Ferrocyaneisen, der sich aber an der Luft augenblicklich oxydirt und blau wird. Ferridcyankalium fällt blaues Ferridcyaneisen. Phosphorsaures Natron giebt einen weifsen, an der Luft blau werdenden Niederschlag. Oxalsaure Salze fällen concentrirte Lösungen mit gelber Farbe, Gallussäure verändert vollkommen oxydfreie Oxydulsalze nicht; viele nicht flüchtige organische Substanzen in hinreichender Menge in den Auflösungen gelöst, verhindern deren Fällung durch Alkalien.

An der Luft verändern sich alle Eisenoxydulsalze rasch durch Aufnahme von Sauerstoff. Ist die Lösung neutral, so bildet sich basisches Oxydsalz. Uebrigens findet diese Oxydation nur sehr langsam vollkommen Statt, und es bildet sich entweder basisches, unlösliches Oxydsalz und eine Doppelverbindung von Oxyduloxydsalz oder die letztere allein, wie bei dem phosphor- und arseniksauren Salze. Die Oxyduloxydsalze sind entweder gar nicht oder doch weit langsamer an der Luft veränderlich. Selbst im krystallisirten Zustande oxydiren sich die Oxydulsalze allmälig, obwohl langsamer als in Auflösung und bedecken sich mit einem braunen Pulver.

Mehrere Metalle, namentlich Gold und Silber, werden aus den Auflösungen ihrer Salze durch die Eisenoxydulsalze reducirt.

Stickoxydgas bildet mit den Eisenoxydulsalzen eigenthümliche Verbindungen. Es wird von ihren neutralen Lösungen in bedeutender Menge absorbirt und färbt sie dunkelbraun oder schwarz. Auf 2 At. Eisen wird 1 At. Stickoxyd aufgenommen, wenigstens ist es so beim schwefelsauren Oxydul und Eisenchlorür durch den Versuch von Peligot gefunden worden.

---

[1]) Ueber Oxydation der Eisenoxydulsalze s. Schönbein im Journ. f. pract. Chem. Bd. 30. S. 129.

Ueberschüssige Säure ist dabei ohne Einfluss. Beim Abdampfen der Lösungen in der Wärme oder im luftleeren Raume werden diese Verbindungen zersetzt. Stickoxydgas entweicht und reine Oxydulsalze bleiben zurück. Nur eine ganz kleine Menge des Stickoxyds wird von dem Salze beim raschen Erhitzen zersetzt, Stickgas entwickelt und Oxyd gebildet. Werden die stickoxydhaltigen Oxydulsalze z. B. durch Ferrocyankalium oder phosphorsaures Natron gefällt, so geht das Stickoxyd mit in die Niederschläge über, sie zersetzen sich aber sehr rasch an der Luft (Peligot). Mit Salpetersäure erwärmt oxydiren sich unter Stickoxydbildung die Eisenoxydulsalze, vereinigen sich damit zu den schwarzen Verbindungen, die beim Erhitzen oder viel überschüssiger Säure rasch zerlegt und farblos werden.

Durch Glühen bei freiem Luftzutritt wird das Eisenoxydul in allen seinen Salzen in Oxyd verwandelt, wobei die Säure, wenn sie flüchtig ist, ausgetrieben wird. Durch Glühen mit Kohle oder Erhitzen in Wasserstoff werden sie reducirt.

Das Eisenoxydul bildet vorzugsweise neutrale Salze; saure und basische sind kaum bekannt. Manche dieser Salze verbinden sich mit den Salzen anderer Basen zu Doppelsalzen, die bisweilen ganz farblos sind. Viele seiner Salze haben mit den entsprechenden Magnesia-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxydsalzen gleichen Krystallwassergehalt und gleiche Krystallform. *Schn.*

Eisenoxydul-Ammoniak, blausaures s. Ferrocyan-Ammonium etc.

Eisenoxydul-Kali, blausaures s. Blutlaugensalz. Thl. I. S. 903.

Eisenpecherz, (Eisensinter), auch Colophoneisenerz genannt, wegen seines harzähnlichen Aussehens, ist eine Verbindung von Eisenoxyd, Arseniksäure und Wasser, in dem Verhältnisse, wie es die Formel $2\,Fe_2O_3\,.\,As_2O_5 + 12\,H_2O$ ausdrückt, sehr übereinstimmend mit dem Resultate einer Analyse von Kersten. Aber nicht immer kommt dies Mineral ganz rein vor, sondern ist zuweilen durch basisch schwefelsaures Eisenoxyd verunreinigt; mitunter in solcher Menge, dass sein Schwefelsäuregehalt bis zu 10 Proc. steigt. Wahrscheinlich ist das Eisenpecherz ein Product der Verwitterung des Arsenikkieses. Seine Farbe wechselt vom gelblich Weifsen bis zum schwärzlich Braunen. Specif. Gew. 2,4. *Th. S.*

Eisenresin s. Humboldtit.

Eisenrost s. Eisenoxydhydrat.

Eisensafran s. Eisenoxyd.

Eisensalmiak. *Chloretum ferricum cum chloreto ammonico.* Eisenchlorid mit Salmiak. *Ammonium muriatic. martiatum, Flores salis ammoniaci martiales*, eisenhaltige Salmiakblumen.

Seine Bereitung wird zuerst von Basil. Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Nach alten Vorschriften stellte man dies Präparat durch Sublimation von Salmiak mit Eisenfeile, oder Blutstein u. s. w. dar. Die neueren Vorschriften lassen Eisenchlorid mit Salmiak sublimiren, oder nur eindampfen, oder krystallisiren. Entweder 1 Thl. Eisen in hinreichender Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit 12 Thln. Salmiak in Wasser gelöst, eingetrocknet und bei allmälig gesteigerter Hitze in einer Re-

Digitized by Google

torte sublimirt, bis keine Dämpfe mehr aufsteigen, oder 1 Thl. Eisenchlorid mit 16 Thln. Salmiak zusammen gelöst, eingetrocknet und sublimirt. Die erhaltenen Sublimate werden zerrieben, gut gemengt und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Nach Roloff und Geiger wird der Eisensalmiak durch Krystallisation erhalten, wenn 1 Thl. trockenes Eisenchlorid, 3 Thle. Salmiak in 6 Thln. Wasser gelöst und die Flüssigkeit in einem hohen Cylinderglase zum Kochen erhitzt, so lange verdampft wird, bis die anfangs trübe Lösung in der Hitze wieder klar wird, worauf man erkalten lässt. Die neueste preufsische Pharmacopöe schreibt auf 8 Thle. Salmiak $1\frac{1}{2}$ Thl. Eisenöl vor, und lässt das in Wasser gelöste Gemisch krystallisiren. Nach Mohr sollen 12 Thle. Salmiak in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 1 Thl. krystallisirtem Eisenchlorid gemengt, unter beständigem Umrühren zur Trockne verdunstet werden. Nach Winkler soll ein Präparat von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden, wenn 1 Thl. krystallisirtes Eisenchlorid mit 10 Thln. Salmiak und 20 Thln. Wasser zum Kochen erhitzt und in ein hohes Gefäfs filtrirt wird. Beim Erkalten scheiden sich regelmäfsige Krystalle von einem Gehalt von 0,862 Procent Chlorid ab. Die Lauge kann nicht weiter benutzt werden. Nach all diesen verschiedenen Vorschriften erhält man verschieden aussehende, in ihrem Gehalt an Eisenchlorid zwischen 5 und $\frac{1}{2}$ Procent variirende Gemische desselben mit Salmiak, die Krystalle sind luftbeständig, die Sublimate ziehen Feuchtigkeit an. Zu pharmaceutischem Behuf muss er daher stets genau nach der landesüblichen Pharmacopöe bereitet werden. Ueber die Verbindung von 1 Atom Eisenchlorid mit 2 Atomen Salmiak s. Eisenchlorid. Der Eisensalmiak wird jetzt wenig in der Medicin gebraucht, er ist ein Bestandtheil der *Tinct. Martis aperitiva* s. *Aroph. Paracelsi.* *Schn.*

Eisensand. Fast aller natürlich vorkommende Sand ist mehr oder weniger eisenhaltig. Unter »Eisensand« versteht man jedoch gemeiniglich nur solche Sandarten, welche eine beträchtliche Menge Partikeln von Magneteisen, Titaneisen oder Eisenglanz bei sich führen, und dadurch zum Theil magnetisch werden. Es sind diese Sandarten offenbar Trümmer verschiedener (besonders Ur-) Gesteinsarten, welche durch die Einwirkung fliefsender Gewässer einem natürlichen Wasch- (Aufbereitungs-) Processe unterworfen wurden. *Th. S.*

Eisensau ist die hüttenmännische Benennung solcher Eisenmassen, die sich bei verschiedenen Schmelzprocessen, wider Willen des Hüttenmannes, in dem untern Theile der Schachtöfen (dem Gestell) aussondern, und nach dem Aufhören der Schmelzcampagne, oft mit vieler Mühe, aus dem Gemäuer des Ofens herausgebrochen werden müssen. In chemischer Beziehung haben dieselben einiges Interesse wegen seltener Bestandtheile, die in ihnen zuweilen vorkommen. So z. B. enthalten die bei dem Mansfelder Kupferhüttenprocesse fallenden Eisensauen mitunter eine beträchtliche Menge Molybdän (nach Heine's Untersuchung). Ein solcher Molybdängehalt verräth sich leicht durch starken Glanz und silberweifse Farbe. Die aus den Gestellen verschiedener Schlesischer Hohöfen herausgebrochenen Frischeisenmassen enthalten zuweilen kupferrothe Massen oder würfelförmige Krystalle von ausgeschiedenem Titan. Silicium-Eisen tritt in einigen Freiberger Eisensauen auf. *Th. S.*

Eisensäure, von Fremy entdeckt. Es ist bis jetzt nicht geglückt, weder die Säure isolirt in reinem Zustande, noch eins ihrer Salze rein darzustellen. Fremy gab ihre Zusammensetzung als durch die Formel FeO_3 ausdrückbar an. H. Rose und D. Smith haben dies durch ganz verschiedene Analysirmethoden bei, auf verschiedene Weise dargestellter Säure als richtig nachgewiesen. Nach Fremy wird die Säure entweder auf trocknem Wege erhalten durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. Eisenfeile mit 2 Thln. Salpeter, oder auf nassem Wege, durch Behandeln einer Auflösung von kaustischem Kali, worin Eisenoxydhydrat suspendirt ist, mit einem raschen Strome von Chlorgas in der Wärme. Es entsteht Chlorkalium und der freiwerdende Sauerstoff oxydirt das Eisenoxyd zu Eisensäure, die sich mit dem Kali verbindet zu einer dunkelrothen, bei starker Verdünnung amethystrothen Flüssigkeit, die an der Luft sich allmälig unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Eisenoxyd zerlegt, wobei sich bisweilen eine grüne Färbung zeigt, die von eingemengtem mangansauren Kali herrührt (H. Rose). D. Smith glaubt, dass sie bedingt werde durch eine zwischen dem Oxyd und der Säure liegende Oxydationsstufe des Eisens. Nach Tromsdorff, Wackenroder und Otto gelingt die Bereitung der Säure auf trocknem Wege mit Salpeter sehr gut, wenn man 1 Thl. Eisenfeile mit 12 Thln. Salpeter gemischt in einen schwach rothglühenden, sehr geräumigen Tiegel auf einmal einträgt und vom Feuer entfernt (etwa ein Loth des Gemenges in einen Tiegel, der 1 Pfund Wasser fassen kann), die erstarrte Masse noch heifs pulvert und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Bei der Bereitung mit Chlorgas muss die Kalilauge concentrirt und kein Ueberschuss von Chlorgas angewandt werden, weil sich sonst die Eisensäure zersetzt.

Poggendorff hat gezeigt, dass Eisensäure gebildet wird, wenn man ein galvanisches Element zusammenstellt aus Gusseisen, welches in Kalilauge, die in einem porösen Thoncylinder enthalten ist, taucht und aus damit verbundenem Platin, welches in derselben Salpetersäure steht, wie der Thoncylinder. Sobald die Metalle einander berühren, färbt sich die Kalilauge roth von aufgelöster Eisensäure, was vielleicht von der Entstehung von Kaliumsuperoxyd abhängig ist. Schmiedeeisen und Stahl, sowie manches Gusseisen sollen nach demselben keine Eisensäure liefern, englisches Roheisen dazu am tauglichsten seyn.

Rose stellte sich eisensaures Kali dar, indem er den aus einer Platte von Gusseisen bestehenden positiven Pol einer Grove'schen Säule in einen Thoncylinder, der concentrirte Kalilauge enthielt, tauchen liefs, diesen Cylinder aber in ein mit ebenso concentrirter Kalilauge gefülltes Glas, in welches zugleich der aus Platinblech bestehende negative Pol der Säule geleitet war, stellte. Den ganzen Zersetzungsapparat stellte er in Eis, um ihn auf möglichst niedriger Temperatur zu erhalten. Er liefs den Apparat 24 Stunden in Wirksamkeit. Neben der sich bildenden Eisensäure entwickelte sich anfangs freies Sauerstoffgas am positiven Pole, und bei sehr langer Entwickelung setzten sich an dem positiven Pole kleine Krystalle von eisensaurem Kali ab, an dem negativen schlug sich, je poröser der Thoncylinder war, desto mehr Eisenoxyd nieder.

Die dunkelrothe Lösung enthält viel freies Kali und ist in dieser Vermischung am haltbarsten, obwohl immer viel leichter zersetzbar, als die Lösung von übermangansaurem Kali. Durch Verdünnen mit anderen

Salzlösungen, selbst mit reinem Wasser, erfolgt die Ausscheidung von Eisenoxyd schneller. Chlorkalium beschleunigt die Zersetzung weniger als Chlornatrium, obwohl auch mit diesem Salze gemengt, die Lösung sich nur allmälig zerlegt und sogar durch Papier ohne vollständige Zersetzung filtrirt werden kann.

Im concentrirten Zustande kann die Lösung des eisensauren Kali's gekocht werden ohne Zersetzung, aber nur etwas verdünnt, verliert sie unter Abscheidung alles Eisens als Oxyd ihre Farbe sogleich vollständig. Ammoniaksalze entfärben die Lösung augenblicklich, indem durch das vorhandene freie Kali Ammoniak entwickelt wird, welches reducirend auf die Säure einwirkt. Schweflige Säure wirkt ähnlich, durch alle Säuren, selbst diejenigen, welche die Lösungen des übermangansauren Kalis nicht zersetzen, wie Salpetersäure u. s. w., wird die eisensaure Kalilösung zerlegt.

Durch einige Salze mit organischer Säure wird die Auflösung sogleich entfärbt, z. B. durch wein- und traubensaure Alkalien, durch andere ähnliche Salze, wie citronensaure, oxal-, essig-, ameisen-, benzoë- oder bernsteinsaure, wird nur eine allmälige Zersetzung bewirkt. Zucker, Eiweifs, sowie Alkohol bewirken eine schnelle Zerlegung, letzterer scheint dabei Aldehyd oder eine ähnliche Substanz zu bilden.

Mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man eine intensiv grüne Lösung, aus der nur durch anhaltendes Kochen schwarzes Eisenoxyd abgeschieden wird, wenn sie concentrirt ist; im verdünnten Zustande wird sie beim Erhitzen braun, nach dem Erkalten aber wieder grün, *ohne* verändert worden zu seyn. Es hat sich offenbar ein Schwefelsalz gebildet, worin wahrscheinlich ein der Eisensäure proportionales Schwefeleisen enthalten ist (H. Rose).

H. Rose analysirte die Verbindung, indem er eine durch Einwirkung des galvanischen Stromes erhaltene, möglichst concentrirte, durch grobes Glaspulver filtrirte Lösung mit schwefliger Säure bis zur Reduction aller Eisensäure zu Oxyd behandelte, alsdann rasch bis zum Kochen erhitzte, das Eisenoxyd bei Luftausschluss abfiltrirte, in Säure löste und mit Ammoniak gefällt, sammelte, glühte und wog. Die beim Ausschluss der Luft filtrirte, mit Salzsäure übersättigte und gekochte, mit Chlorbarium versetzte Lösung lieferte einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, woraus die Sauerstoffmenge berechnet wurde, welche die Eisensäure bei ihrer Reduction zu Oxyd an die schweflige Säure bei ihrer Oxydirung abgegeben hatte. Die erhaltenen Mengen stimmen genau mit den für die Formel Fe + 3O berechneten Zahlen. Nach Smith erhält man durch Versetzen der eisensauren Kalilösung mit Chlorbarium ein ziemlich beständiges, schwer oder unlösliches dunkel carmoisinrothes Salz in Pulverform, dessen Zusammensetzung ihn zu der auch von Rose gefundenen Formel für die Säure führte. *Schn.*

Eisenschaum. Das schmelzende Eisen im Hohofen nimmt meist, durch seine Berührung mit dem Brennmaterial und den kohlenstoffreichen Gasarten, mehr Kohlenstoff auf, als es bei der Erstarrung in sich erhalten kann. Ein Theil dieses überschüssigen Kohlenstoffs sondert sich daher hierbei in der ganzen Masse des Roheisens aus, in Gestalt von kleinen Graphitblättchen (gleich dem Glimmer im Granite) und macht dadurch das Roheisen zu einem sogenannten grauen. Oft aber ist der Ueberschuss des Kohlenstoffs so grofs, dass sich auf der

Digitized by Google

erstarrenden Oberfläche solchen grauen Roheisens, und auch zuweilen in inneren Drusenräumen, krystallinische Vegetationen bilden, welche aus einer Zusammenhäufung von Graphitblättchen bestehen und Eisenschaum genannt werden. Dieser künstliche Graphit, welcher übrigens ganz die Krystallform des natürlichen hat, ist stets durch eine gröfsere oder geringere Menge von Eisen verunreinigt. Auch Kieselerde kann darin vorkommen. Will man daher den Eisenschaum als reinen Kohlenstoff benutzen, so muss derselbe erst von seinen (wahrscheinlich nur mechanischen) Verunreinigungen befreit werden, was am besten durch längeres Kochen zuerst mit Salzsäure, und dann mit kaustischem Kali und zuletzt durch Glühen in Chlorgas geschieht. *Th. S.*

Eisenschlacke. Die Gebirgsarten, welche die Eisenerze begleiten, schmelzen beim Hohofenprocesse zu einer glasartigen Masse, der Eisenschlacke, zusammen. Die Bildung einer solchen Eisenschlacke ist nicht etwa blofs ein nothwendiges Uebel, sondern sie ist ein Erforderniss für den guten Ausfall des Schmelzens, indem sie hauptsächlich den gebildeten, schmelzenden Eisenpartikeln als eine schützende Hülle gegen die oxydirende Wirkung des Gebläsestromes dienen soll. Alle Eisenschlacken sind Silicate mit verschiedenartigen Basen, unter denen jedoch Kalkerde, Thonerde und Talkerde in der gröfsten Menge und Häufigkeit auftreten. Ein kleiner Eisenoxydulgehalt (1 — 4 Proc.) pflegt auch nie zu fehlen. Meist sind diese Basen in einem solchen Verhältnisse mit Kieselsäure verbunden, dass der Sauerstoffgehalt der letzteren etwa doppelt so grofs ist, als der der ersteren zusammengenommen. Der Hüttenmann bezeichnet derartige Verbindungen mit dem Namen Bi-Silicate; nach gewöhnlicher, chemischer Nomenclatur müssen sie dagegen Zweidrittel-Silicate genannt werden. Die Farbe der Eisenschlacken kann sehr verschieden, weifslich, grünlich, bräunlich etc. seyn. Zuweilen erhält man mehr oder weniger schön blau gefärbte Schlacken, deren Farbe, wie Kersten gezeigt hat, von Titan (wahrscheinlich Titanoxyd) herrührt. — Zuweilen versteht man auch unter Eisenschlacken diejenigen Schlacken, welche sich beim Eisen-Frischprocesse bilden, und gewöhnlich Frischschlacken genannt werden, während man die der erstern beschriebenen Art mit dem Namen Hohofenschlacken bezeichnet. Die Frischschlacken sind fast reine Eisenoxydul-Silicate, nur zuweilen durch geringe Mengen von Manganoxydul-, Kalkerde-, Talkerde-, Thonerde- und Alkali-Silicaten verunreinigt. Man unterscheidet hauptsächlich zwei Arten derselben, nämlich die gaare und die rohe Frischschlacke. Erstere ist, nach hüttenmännischer Bezeichnung, ein Sub-Silicat, letztere ein Singulo-Silicat. In der erstern ist der Sauerstoffgehalt der Kieselerde nur $^1/_2$ von dem des Eisenoxyduls, und in der andern sind beide gleich grofs. Beide Arten von Silicaten treten oft in deutlich ausgebildeten Krystallen auf, welche in ihrer Form ganz denen des Olivins gleichkommen. Es ist dies leicht zu erklären, wenn man berücksichtigt, dass die Formel des Olivins $3\,MgO,\ 3\,FeO\ .\ SiO_3$ ist. Dass aber das Sub-Silicat $6\,FeO\ .\ SiO_3$ auch dieselbe Krystallform besitzt, wird wohl nur dann erklärbar, wenn man annimmt, dass der Theil des Eisenoxyduls, welchen das Sub-Silicat mehr enthält als das Singulo-Silicat, nur mechanisch (wenigstens bei der erstarrten Schlacke) eingemengt sey. Dass sich dieser Theil des Eisenoxyduls in keiner so innigen Ver-

Digitized by Google

bindung mit der Kieselerde befindet wie der andere, geht übrigens schon daraus hervor, dass derselbe, bei stärkerm Erhitzen mit leicht oxydirbaren Körpern, seinen Sauerstoffgehalt abgiebt, wodurch sich aus der gaaren Frischschlacke eine rohe bildet, und metallisches Eisen abgeschieden wird. Auf diesem Umstand beruht eben die wichtige oxydirende Eigenschaft der gaaren Frischschlacke beim Frischprocesse. Sowohl der überschüssige Kohlenstoff als der Siliciumgehalt des Roheisens werden hierdurch aus demselben entfernt. *Th. S.*

Eisenseife, *Sapo Ferri*, Eisenpflaster wird die Verbindung von fetten Säuren mit den Oxyden des Eisens genannt.

Eisenvitriollösung mit Oelseifenlösung gemischt, liefert einen grünlichweifsen, durch Auswaschen an der Luft und Schmelzen grünlichschmutzig werdenden pflasterähnlichen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Terpentinöl, Aether und fetten Oelen löslich ist. 5 Thle. Vitriol auf 6 Thle. Seife sind hinreichend; mit Talgseifen ist der Niederschlag noch etwas härter. Die Eisenoxydsalze liefern braunrothe, etwas weichere, geschmeidigere Niederschläge. *Schn.*

Eisensinter s. Eisenpecherz.

Eisenstein pflegt man jedes in compacter Form vorkommende Eisenerz zu nennen. *Th. S.*

Eisensteinmark (*Terra miraculosa Saxoniae*) ist ein Thonerde- und Eisenoxyd-Silicat mit Wassergehalt, welchem, nach *Schüler's* Analyse, die Formel: $2\,Al_2O_3,\,2\,Fe_2O_3\,.\,3\,SiO_3 + 6\,H_2O$ zukommt. Jedoch treten auch kleine Mengen von Kalkerde, Talkerde, Kali und Manganoxyd darin auf, die sich nicht gut in eine Formel bringen lassen. Es bildet derbe, erdige Massen von lavendel- bis pflaumenblauer Farbe, mit weifsen oder rothen Zeichnungen. Findet sich als Lager von geringer Mächtigkeit im Steinkohlengebirge bei Planitz (in der Gegend von Zwickau) in Sachsen. *Th. S.*

Eisensulfocyanid erhält man durch Lösung von frisch niedergeschlagenem Eisenoxydhydrat in Schwefelcyanwasserstoffsäure und Abdampfen der Flüssigkeit als eine intensiv dunkelrothe, zerfliefsliche Masse, welche sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich ist. Die Farbe dieser Verbindung ist so intensiv, dass durch Schwefelcyanwasserstoff die kleinste Menge von Eisenoxyd in einer Lösung sichtbar gemacht werden kann. Durch starke Säuren wird die rothe Farbe in Gelb verwandelt. In Gläsern dem Sonnenlicht ausgesetzt, soll eine verdünnte Lösung dieses Salzes nach Grotthus sich entfärben, und dies am schnellsten durch die grünen Strahlen des Spectrums stattfinden; wenn die Lösung aber in offenen Gefäfsen direct von den Sonnenstrahlen getroffen wird, soll sie sich nicht entfärben oder entfärbt die rothe Farbe wieder annehmen. *Schn.*

Eisensulfocyanür entsteht bei der Lösung von Eisen in Schwefelblausäure, in fester Form ist es nicht bekannt; die Lösung ist schwach blaugrün, schmeckt ähnlich wie Eisenvitriol, oxydirt sich an der Luft und wird schnell intensiv roth. In Verbindung mit Schwefelcyankalium erhält man es durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Schwefel mit Ferrocyankalium bis zum anfangenden Schmelzen und Lösen der Masse in Wasser. *Schn.*

Digitized by Google

Eisensulfuret, Einfach-Schwefeleisen, Eisensultür, Fe S Wenn Eisenblechstücke und Schwefel in einem verschlossenen efäfse eine Zeit lang einer erhöhten, jedoch nur soviel gesteigerten Temperatur ausgesetzt werden, dass die entstehende Verbindung nicht schmilzt, so findet man nach dem Erkalten das Blech mit einer Rinde von gelblichem, metallischglänzendem Eisensulfuret bedeckt, die beim Biegen der Bleche abfällt. Hat man bis zum Schmelzen der Verbindung erhitzt, so erhält man, wenn Eisen im Ueberschuss vorhanden, Gemenge von Subsulfureten, wenn Schwefel vorherrscht, Gemische von Bisulfuret mit Eisensulfuret. Ferner wird diese Schwefelungsstufe durch Niederschlagen von Oxydulsalzen mit Sulfhydraten erhalten. In diesem Zustande oxydirt es sich äufserst schnell an der Luft. Auch durch Mengen von $3\frac{1}{2}$ Thl. Eisenfeile mit 2 Thln. Schwefelpulver und Anrühren mit Wasser entsteht unter beträchtlicher Erwärmung Einfach-Schwefeleisen. Im Grofsen geht die Erhitzung bis zum Glühen. Es ist ein Bestandtheil des Buntkupfererzes.

Das erste Eisensubsulfuret wird nach Arfvedson erhalten durch Glühen von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas. Unter Entweichung von Wasser und schwefliger Säure bleibt ein schwarzgraues, metallischen Strich gebendes, in verdünnten Säuren unter Entwickelung von 7 Vol. Wasserstoff auf ein Vol. Schwefelwasserstoff lösliches, nach der Formel Fe_8S zusammengesetztes Pulver zurück.

Das zweite nach der Formel Fe_2S zusammengesetzte Eisensubsulfuret erhält man nach Arfvedson durch gleiche Behandlung von wasserfreiem schwefelsauren Eisenoxydul mit Wasserstoff als graues, in verdünnten Säuren unter Entwickelung von 1 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas lösliches Pulver. Dieselbe Schwefelungsstufe ist in manchen Producten der Hüttenschmelzprocesse, wo sich Gemenge verschiedener Schwefelmetalle bilden, häufig enthalten. Beide Subsulfurete in Schwefelwasserstoff zum Glühen erhitzt, nehmen Schwefel auf und verwandeln sich in dem Magnetkiese gleich zusammengesetztes Schwefeleisen.

Das Eisensesquisulfuret, Fe_2S_3, bildet sich, wenn Eisenoxyd, aber kaum bis zu der Temperatur des kochenden Wassers erhitzt, einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird. Auch in der Kälte entsteht diese Verbindung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, sowohl von getrocknetem Oxydhydrat, wie von feuchtem, nur dass bei ersterem die Zersetzung langsamer, aber unter wahrnehmbarer Temperaturerhöhung, bei letzterem rascher, aber ohne Wärmeentwickelung vor sich geht. Das völlige Austrocknen muss im luftleeren Raume geschehen, weil die feuchte Verbindung an der Luft schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel zerfällt. Einmal getrocknet zersetzt sie sich an der Luft nicht. Dies dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzte Schwefeleisen hat eine gelbe, etwas minderglänzende Farbe als Schwefelkies. In verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure entwickelt es Schwefelwasserstoff und Eisenbisulfuret von der ursprünglichen Form der angewandten Stücke bleibt zurück; feucht sind diese zerdrückbar, gewinnen aber durch Austrocknen festen Zusammenhang. Auch wenn eine neutrale Eisenoxydlösung zu der Lösung eines Sulfhydrats tropfenweise gegossen wird, bildet sich diese Schwefelungsstufe. Wenn das Sulfhydrat in die Eisenlösung gegossen wird, findet Desoxydation des Oxyds zu Oxydul unter

Digitized by

Abscheidung von Schwefel und alsdann von Einfach-Schwefeleisen Statt. Auch ist das Eisen in diesem Verhältniss mit Schwefel verbunden in dem Kupferkies vorhanden. Vom Magnet wird es nicht angezogen, bei anfangendem Glühen giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in Magnetkies.

Eisenbisulfuret, Eisenpersulfuret. Nach der Formel FeS_2 zusammengesetzt, entsteht durch Erhitzen, aber nicht bis zum Glühen, von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoffgas; es entweicht anfangs Wasser, durch darin suspendirten Schwefel getrübt, und schweflige Säure, zuletzt aber entweicht Wasserstoff, indem die anfangs gebildete niedrigere Schwefelungsstufe mehr Schwefel aufnimmt. Wählt man zu diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Oxydul, so werden diese zersetzt, ohne ihre Form zu verändern; man erhält auf diese Weise Krystalle von Schwefeleisen in einer Krystallform, welche anderen Mineralien angehört, sogenannte Afterkrystalle, die den Glanz und selbst zum Theil die Spaltbarkeit jener beibehalten haben (Berzelius).

Wenn auf trocknem Wege bereitetes Schwefeleisen mit seiner halben Menge Schwefel innig gemengt, bei einer nicht bis zum Glühen steigenden Temperatur destillirt wird, so erhält man ein gelbgraues voluminöses, metallisch aussehendes Pulver, welches vom Magnet nicht angezogen wird, und dieselbe Zusammensetzung besitzt. In der Natur kommt es als Schwefelkies mit hell messinggelbem, starkem Metallglanz und in Formen des regulären Systems krystallisirt sehr häufig vor. Andere Abänderungen von gleicher Zusammensetzung werden Wasser-, Strahl- oder Speerkies genannt. Künstlich erhält man es in kleinen messinggelben Octaëdern krystallisirt, wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak in einem Glaskolben langsam bis zur vollständigen Sublimation des Salmiaks erhitzt (Wr.).

Schwefeleisen entweder nach der Formel $6\,FeS + FeS_2$ oder $5\,FeS + Fe_2S_3$ kommt in der Natur als Magnetkies vor. Es bildet sich stets, wenn Eisen in einer Temperatur mit überschüssigem Schwefel behandelt wird, die den Ueberschuss des letzteren austreibt und Glühhitze ist. Es bildet sich daher bei fast allen Bereitungen von künstlichem Schwefeleisen in der Hitze. Es wird von verdünnten Säuren aufgelöst. Zu dem Behuf der Schwefelwasserstoffentwickelung bereitet man sich das Schwefeleisen auf sehr verschiedene Weise. Ein sehr gut für analytische Zwecke anwendbares erhält man, wenn in einem hessischen Tiegel mittelgrofse, etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Eisennägel bis zum Weifsglühen erhitzt und nun so lange Schwefelstücke darauf geworfen werden, bis derselbe abbrennt. Man giefst die Masse alsdann am besten in einen alten hessischen Tiegel oder auch auf eine trockene gusseiserne Platte aus. Geschieht dies nicht, so muss der Schmelztiegel zerschlagen werden, um das gebildete Schwefeleisen herausnehmen zu können. Es ist eine schwere, innen metallisch glänzende, sehr harte krystallinische Masse, die heifs zerschlagen, sogleich bunt anläuft, sich aber an der Luft und in Wasser nicht verändert, von verdünnten Säuren langsam, nicht stürmisch zerlegt wird. Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn Stangeneisen, bis zum Funkensprühen vor dem Gebläse einer Esse erhitzt, über eine Schale mit Wasser gehalten und mit Schwefel bestreut wird, wo dann das Schwefeleisen tropfenweise herabrinnt und sich als Kugeln unter dem Wasser ansammelt; ferner, wenn eine weifsglühende Eisenstange in ein mit Schwefel gefülltes Gefäfs von Gusseisen getaucht wird.

Digitized by Google

Diese Methode ist zuerst von Gahn angegeben worden. Die beiden letzteren Arten haben den Vorzug, dass man nie Eisen mit dem Schwefeleisen gemengt erhält, dass sich daher bei der Zersetzung durch Säuren nie Wasserstoff zugleich mit dem Schwefelwasserstoff entwickelt, was freilich bei den meisten analytischen Versuchen gleichgültig ist. Schwefeleisen ist in schmelzendem Eisen leicht löslich, man kennt die Grenzen der Löslichkeit nicht. Aber schon geringe Mengen von Schwefeleisen ertheilen dem Schmiedeeisen die Eigenschaft, in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit zu verlieren, rothbrüchig zu werden und es gehört dazu oft nur eine äufserst geringe Menge.

Wie bei dem Eisensulfuret angeführt, verbinden sich Eisen und Schwefel in pulverigem Gemenge mit Wasser angerührt. An der Luft nimmt die Verbindung aber sehr rasch, oft unter bis zum Glühen gehender Erwärmung Sauerstoff auf und mit verdünnten Säuren entwickelt sich der Schwefelwasserstoff daraus so rasch, dass sie zu analytischen Zwecken weniger brauchbar ist.

Wenn aus gröblich gepulvertem Schwefelkies in schlecht verschlossenen Gefäfsen der Schwefel ausgetrieben, wobei die Masse während der Abkühlung Sauerstoff aufnehmen kann, oder wenn rothes Eisenoxyd mit Schwefel gemengt, bei einer Temperatur, in der der überschüssige Schwefel abdestillirt, in einer Retorte erhitzt wird, aber nicht bis zum Glühen, so erhält man ein kastanienbraunes, in Säuren nur langsam ohne Schwefelwasserstoffentwickelung zu Oxydulsalz lösliches Pulver, das vom Magnet angezogen wird und bei geringer Erwärmung wie Feuerschwamm verglimmt. Seine Zusammensetzung ist nicht näher untersucht

Schn.

Eisentinctur, gemeine. *Tinctura Martis adstringens.* 1 Thl. Eisenfeile wird mit 6 Thln. rohem Essig gekocht und die gesättigte, auf den vierten Theil verdampfte Lösung mit Zimmetwasser vermischt. Die *Tinct. acetatis Ferri* der Edinb. und Dubliner Pharmacopöe ist ebenfalls eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul, aber in Weingeist, durch Digestion von 1 Thl. Eisenvitriol und 2 Thln. essigsauren Kali's mit 20 Thln. Weingeist zu erhalten. Klaproth's Eisentinctur wird durch Lösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure und Versetzen der Lösung mit ätherhaltigem Weingeist erhalten. Ueber Ludwig's tartarisirte Eisentinctur s. Eisenweinstein. Ueber salzsaure Eisentinctur, *Tinct. ferri muriatici s. salita* s. Eisenchlorür. Ueber Stahl's alkalisirte Eisentinctur s. Eisenoxydsalze. Ueber Bestuscheff's ätherhaltige Eisentinctur s. Eisenäther. *Schn.*

Eisenvitriol. Die Eigenschaften des reinen Salzes s. schwefelsaures Eisenoxydul. Der Eisenvitriol kommt als neueres, natürliches Erzeugniss sowohl in verschiedenen Wässern (besonders Grubenwässern) aufgelöst, als auch in fester, krystallinischer Gestalt vor. In beiden Fällen verdankt er seine Entstehung der Verwitterung von schwefel- und eisenhaltenden Mineralien, besonders des Schwefelkieses, Speerkieses und der verschiedenen Magnetkiese. In fester Gestalt tritt er entweder in Krystallen auf, welche ein ganz übereinstimmendes Aussehen mit den künstlich hervorgebrachten haben, oder er bildet draht-, büschel- oder haarförmige Vegetationen (Auswitterungen). Zuweilen findet er sich auch als stalaktitenförmiger Ueberzug. Die künstliche Darstellung des Eisenvitriols geschieht meist auf ganz ähn-

Digitized by Google

liche Weise, auf welche ihn die Natur hervorbringt. Nur in den wenigsten Fällen ist es ökonomisch vortheilhaft, Eisenvitriol durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure zu bereiten. In einem solchen Falle wendet man zur Lösung von 100 Thln. Stabeisen-Bruchstücken (Gusseisen ist meist zu unrein) 150 bis 160 Thle. concentrirter Schwefelsäure an, welche mit dem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt werden. Eigentlich sind zu 100 Thln. reinem Eisen etwa 183 Thle. concentrirter Schwefelsäure erforderlich; man thut aber besser in dem angeführten Verhältnisse weniger zu nehmen, weil man dadurch verhindert, dass sich Eisenoxydsalz, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, in der Auflösung bilden und erhalten kann, indem dies durch das überschüssige Eisen sogleich zersetzt wird. Die erhaltene Vitriolsolution ist so concentrirt, dass sie leicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Am häufigsten wird der Eisenvitriol durch zweckmäfsige Behandlung der oben genannten natürlich vorkommenden Schwefelungsstufen des Eisens gewonnen. Wendet man gewöhnlichen Schwefelkies hierzu an, so muss derselbe, besonders wenn er in gröfseren, compacten Stücken vorkommt, erst einer höhern Temperatur ausgesetzt werden. Entweder kann man ihn rösten, oder auch in verschlossenen Räumen, zur Gewinnung eines Theils seines Schwefels, erhitzen. Das Rösten geschieht meist in Haufen mit untergelegtem Scheitholz und der letztere Process in einem Schwefeltreibofen, wie er bei der Gewinnung des Schwefels gebraucht wird. Durch die Röstung wird sogleich ein Theil schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt, jedoch bleibt noch ein Theil des abgeschwefelten Kieses hierbei unoxydirt, und man lässt daher die ausgebrannten Rösthaufen noch längere Zeit an der Luft liegen, um sie der fernern Zersetzung, durch Verwitterung, auszusetzen. Durch die zweite Methode, das Abtreiben eines Theils Schwefel ohne Luftzutritt, erhält man als Rückstand (Schwefelabbrände) eine Verbindung von Schwefel und Eisen von demselben Verhältnisse, wie sie natürlich im Magnetkiese vorkommt, nämlich 6 FeS + FeS_2. Dieser Rückstand geht nun ebenfalls, wenn er der Luft ausgesetzt wird, nach längerer Zeit in Verwitterung über. Der Magnetkies, wenn er nicht in zu derben Stücken vorkommt, verwittert von selbst, allein es ist doch besser, auch diesen vorher zu rösten, weil man dadurch seine Zersetzung sehr beschleunigt. Nur der sogenannte Leberkies (Speerkies, Vitriolkies) bedarf meist gar keines Brennens, was um so weniger geschehen kann, wenn derselbe in Torf, Braunkohlen oder dergleichen sehr brennbaren Stoffen vorkommt. Es scheint, dass der Grund der leichten Verwitterbarkeit des Leberkieses in einer kleinen Einmengung von FeS zu suchen sey. Aus welchen von den genannten Materialien nun auch die Haufen aufgeschichtet seyn mögen, in denen sich Eisenvitriol erzeugen soll, so werden stets mindestens 6 Monate erfordert, bis fast alles Schwefeleisen zersetzt ist. Der Boden, auf welchem diese Haufen liegen, muss entweder mit Steinplatten belegt seyn, oder aus festgestampftem Letten bestehen, und zugleich muss er eine Neigung nach einer Seite hin haben, damit sowohl das durchfliefsende Regenwasser, als auch anderes, daraufgegossenes Wasser gesammelt und abermals aufgegossen werden kann, bis sich hierdurch eine Vitriollauge von 20 bis 25 Proc. Vitriol erzeugt. Um die Bildung einer so concentrirten Lauge zu beschleunigen, ist es rathsam, die Haufen mehreremals umzustechen, wodurch neue

Digitized by Google

Oberflächen für die Verwitterung gebildet werden. Die Rohlauge von der angegebenen Stärke wird nun durch Versieden bis auf 48 Proc. concentrirt. Zuweilen wendet man auch Lauge von nur 7 bis 8 Proc. Vitriol zum Versieden an, dann aber geschieht dies in zwei Abschnitten, dem sogenannten Rohsude und dem Garsude. Durch den Rohsud wird die Lauge von jenem geringen Gehalte bis auf 20 bis 25 Proc. Vitriol gebracht. An einigen Orten hat man auch versucht, die Rohlauge durch Dornengradirung zu concentriren, so z. B. zu Fahlun. Dies ist aber mit dem üblen Umstande verbunden, dass ein nicht unbedeutender Theil des Eisenvitriols, unter Abscheidung von 2 Fe_2O_3 . SO_3 + 3 H_2O in saures schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, weshalb die gradirte Lauge nachher mit Eisen gekocht werden muss, damit sich an die Stelle dieses Salzes wieder neutrales Oxydulsalz erzeuge. Das Versieden der Rohlauge geschieht meist in bleiernen Pfannen; neuerlich hat man aber angefangen, es in Flammenöfen vorzunehmen, in denen sich die Lauge auf dem, gleich einer Pfanne, von Steinen zusammengesetzten Heerde befindet, und die Flamme darüber hinweg geleitet wird. Diese Art der Versiedung soll eine Ersparniss an Brennmaterial und eine geringere Oxydation der Lauge zur Folge haben. Metallisches Eisen muss jedoch hier so gut, wie in den bleiernen Pfannen zugegen seyn, damit sich kein Oxydsalz in der Auflösung erhalten kann. Während des Siedens scheidet sich ein braungelber Bodensatz ab, von der Zusammensetzung 2 (3 Fe_2O_3 . SO_3) + 9 H_2O. Dieser wird später geglüht und das dadurch erhaltene braunrothe Eisenoxyd als Farbe gebraucht. Die bis zu 48 Proc. Vitriol herangesottene Lauge wird 12 Stunden in einem Kühlfasse der Ruhe und Klärung überlassen und darauf in die verschiedenen Krystallisationsgefäfse (Wachsfässer) vertheilt, in welche man vorher Rechen oder Reisige gehängt hat. Die Krystallisation ist nach 12 bis 14 Tagen vollendet. Die hierbei fallende Mutterlauge ist zuweilen so stark thonerdehaltig, dass sie zur Alaunfabrikation benutzt werden kann. Man versetzt sie meist, zur Bildung von Alaunmehl, mit Seifensiederfluss. Bei der Bereitung des Cementkupfers (s. dieses) erhält man Eisenvitriol als Nebenproduct. Aller im Grofsen gewonnene Vitriol ist mehr oder weniger unrein. Als verunreinigende Bestandtheile können darin auftreten Kupferoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Thonerde, Talkerde etc. Bei gewissen Anwendungen des Eisenvitriols, besonders in der Färberei, können solche Verunreinigungen oft schädlich seyn. — Der Eisenvitriol hat eine sehr ausgedehnte Anwendung. Seiner desoxydirenden Eigenschaft bedient man sich bei der Goldscheidung und Indigoküpe; ferner benutzt man ihn zur Darstellung verschiedener Präparate, wie Eisenoxydul, Eisenoxyd, Berlinerblau, Vitriolöl (wobei zugleich Colcothar gewonnen wird), essigsaures und holzessigsaures Eisenoxydul, Dinte etc.; in der Färberei dient er zur Hervorbringung von schwarzer und blauer Farbe. Wenn man seine desoxydirende Eigenschaft benutzen will, muss derselbe natürlich in einem frischen, unoxydirten Zustande seyn. Das Gegentheil wird dagegen erfordert bei der Bereitung der Dinte und bei seiner Anwendung zum Schwarz- und Blaufärben. — Der sogenannte Adler-Vitriol besteht aus einer Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol (s. diesen). *Th. S.*

Digitized by

Eisenwässer, auch Stahlwässer, pflegt man im Allgemeinen alle eisenhaltigen Mineralwässer zu nennen, besonders aber die, welche kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst enthalten, und bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft einen gelbbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat absetzen. Kohlensaures Eisenoxydul ist nicht in reinem, wohl aber in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, freie Kohlensäure bildet daher auch einen charakteristischen Bestandtheil der Eisenwässer. Aufserdem können noch verschiedene andere Bestandtheile darin auftreten, wie: kohlensaures, salzsaures und schwefelsaures Natron, kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, Thonerde, Kieselerde etc. Dass die freie Kohlensäure der Eisenwässer im Innern der Erde nur durch Druck zurückgehalten wird, geht daraus hervor, dass ein grofser Theil derselben sich in Bläschen entwickelt, sobald solche eisenhaltige Quellen die Erdoberfläche erreicht haben. Theils durch diese Verminderung der auflösenden Kohlensäure im Quellwasser, theils durch Einwirkung des Sauerstoffgases der atmosphärischen Luft, wird der oben erwähnte Eisenoxyd-Niederschlag gebildet. Was die Bildungsart der Eisenwässer anbelangt, so ist v. Buch der Meinung, dass sie aus dem Zusammentreffen von warmen Quellen (Thermalwässern) mit gewöhnlichen entstehen. Die Thermal-Quellen, welche, nach der Annahme der meisten Geologen, aus solchen Theilen des Erdinnern kommen, wo eine höhere, vielleicht durch einen nahe liegenden vulcanischen Heerd veranlasste Temperatur herrscht, sind meist stark kohlensäurehaltig, lassen aber ihre Kohlensäure, eben wegen ihrer höhern Temperatur, sobald sie nur gewöhnlichem Atmosphärendrucke ausgesetzt sind, schneller entweichen, als kältere Wässer. Die Meinung v. Buch's wird dadurch unterstützt, dass die Eisenwässer stets eine etwas höhere Temperatur haben, als andere in ihrer Nachbarschaft vorkommende gewöhnliche Quellen. Diese höhere Temperatur könnte jedoch zuweilen einen andern Grund haben, als den angeführten. Wenn Quellen ihren Weg durch Gebirgsarten nehmen, in denen eingesprengte Eisenkiese sich in einem Zersetzungsprocesse befinden, so wird das Quellwasser hierdurch schwefelsäurehaltig und zugleich erwärmt werden; trifft aber solches Quellwasser in seinem weitern Laufe auf kohlensauren Kalk, so wird sich Gyps bilden und die entwickelte Kohlensäure wird vom Wasser aufgenommen werden. Dass kohlensäurehaltiges Wasser, namentlich unter höherm Drucke, selbst auf Gesteinarten, wie Feldspath und andere Silicate, auflösend wirkt, kann, namentlich durch die Struve'schen Versuche, als erwiesen angesehen werden. — Einige Eisenwässer haben ihr Hauptreservoir auch wohl in Sümpfen, wo durch die Verwesung organischer Substanzen Kohlensäure entwickelt wird. Manche derselben enthalten dann das Eisen als quellsaures Eisenoxydul. — Wegen ihrer Heilkräfte berühmte Eisenwässer sind, unter anderen, zu Pyrmont, Spaa, Aachen und Burtscheid. *Th. S.*

Eisenweinstein. Stahlweinstein. *Tartarus ferratus s. chalybeatus*, *Tartras kalico-ferricus*. Weinsaures Eisenoxydkali. Im unreinen Zustande als Eisenkugeln (*Globuli martiales*) in der Pharmacie gebräuchlich. Rein wird er dargestellt durch Lösung von Eisenoxydhydrat in Wasser, welches mit Weinstein versetzt ist. Die preufsische Pharmacopöe schreibt vor, $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenöl mit Kali zu fällen, gut auszuwaschen und das erhaltene Oxyd mit 1 Thl. Weinstein und 8 Thln. Wasser zu versetzen, zur Extractconsistenz zu verdampfen, wieder in

Digitized by Google

3 Thln. Wasser zu lösen, zu filtriren und in sehr gelinder Wärme zur Trockne zu bringen.

Nach einer anderen Vorschrift wird Eisenfeile mit 4 Thln. reinem Weinstein und 6 Thln. Wasser unter beständiger Ersetzung des Wassers in offenen Gefäfsen so lange unter Umrühren bis zum Kochen erhitzt, bis alles Eisen gelöst ist. Anfangs bildet sich unter starker Gasentwickelung weinsaures Eisenoxydulkali, was schwer löslich und weifs ist. Durch Luftzutritt entsteht Oxydsalz, was sich mit dunkelbrauner Farbe vollkommen löst, filtrirt und zur Trockne verdampft wird. Die Lösung des Eisens wird bedeutend beschleunigt nach Hänle, wenn einige Silberstücke in das Gemenge gelegt werden. Es ist eine gelbbraune, etwas in's Grünliche ziehende Salzmasse, an der Luft feucht werdend, von süfslichem, schwach alkalischem, wenig eisenartigem Geschmack, in 4 Thln. Wasser, in Alkohol fast nicht löslich. Säuren schlagen daraus basisch weinsaures Eisenoxyd, keinen Weinstein nieder. Bei Zusatz eines Ueberschusses an Säure wird das basische Salz wieder gelöst.

Die Stahlkugeln werden durch Digestion von 1 Thl. Eisenfeile mit 3 Thln. rohem Weinstein und Wasser erhalten. In flachen Gefäfsen einer gelinden Wärme ausgesetzt, lässt man den Brei so lange stehen, bis das Eisen vollständig oxydirt ist, dampft dann zu starker Extractconsistenz ein und formt daraus Kugeln von 1—2 Loth Schwere, die dann vollständig getrocknet werden. Sie sind braunschwarz durch den Gerbesäuregehalt aus dem rohen Weinstein gefärbt, weniger löslich, als das reine Salz in Wasser, und bilden mit 8 Thln. desselben ein gallertartiges Magma; bei Zusatz von noch 4 bis 8 Theilen Wasser, darf dies nur wenig ungelöst zurücklassen.

Die Lösung von einem in Wasser gelösten, zur Trockne verdampften Gemisch von Eisenvitriol mit der doppelten Menge Weinstein oder von reinem Eisenweinstein in wässerigem Spiritus ist als *Tinctura Martis tartarisata, s. Ludowici* officinell. *Schn.*

Eisessig s. Essigsäure.

Eisöl s. Schwefelsäure, wasserfreie.

Eiter, ein bei dem Menschen und den höheren Thieren (Säugethieren) vorkommendes Krankheitsproduct, das gewöhnlich in Folge einer Entzündung gebildet wird. Man unterscheidet einen gutartigen Eiter, der sich in reifen Abscessen, in gutartigen Wunden findet, und einen schlechten Eiter (Jauche, Ichor).

Der gutartige Eiter ist eine dickliche, rahmähnliche Flüssigkeit ohne Flocken oder käsige Niederschläge, warm, von einem eigenthümlichen thierischen Geruch, der beim Erkalten verschwindet, von schwach süfslichem faden Geschmack und einem specifischen Gewichte von 1,030 bis 1,033. Er besteht wie das Blut aus einer farblosen, wässerigen Flüssigkeit, dem Eiterserum, und aus kleinen organisirten Theilen, den Eiterkügelchen oder Eiterkörperchen, welche in der Flüssigkeit suspendirt mit derselben eine Emulsion bilden.

Die Eiterkörperchen sind rundliche Zellen von $^1/_{200}$ bis $^1/_{300}$ Linie Durchmesser, die in ihrem Innern einen doppelten oder dreifachen, seltener einfachen Kern zeigen, der bisweilen schon ohne alle weitere Behandlung sichtbar ist, immer aber bei Zusatz von Essigsäure zum Vorschein kommt. Sie verhalten sich chemisch folgendermafsen: In Wasser sind sie unlöslich, durch Essigsäure werden ihre Wände durch-

sichtig und allmälig aufgelöst, die Kerne treten jedoch deutlicher hervor und werden von der Säure nicht afficirt. Von verdünnten Mineralsäuren werden die Eiterkörperchen nicht verändert, von concentrirten dagegen werden sie aufgelöst. Durch kaustische Alkalien werden sie gleichfalls aufgelöst und zwar die Zellenwände sowohl als ihre Kerne; kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, nur langsamer, ebenso Salmiak, doch nicht immer. Weingeist, salpetersaures Silber, Kochhitze und andere Mittel, welche ein Gerinnen des Albumins zur Folge haben, wirken insofern auf die Eiterkörperchen, als sie den flüssigen, eiweifshaltigen Zelleninhalt derselben zum Gerinnen bringen. Die Eiterkörperchen bestehen demnach aus folgenden verschiedenen Substanzen: 1) aus der Substanz ihrer Zellenwände, unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Aether; löslich in Essigsäure, kaustischen und kohlensauren Alkalien, bisweilen auch in Salpeter und Salmiak.

2) Aus der Substanz ihrer Kerne, unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Aether, Alkohol, Essigsäure; löslich in Alkalien.

3) Aus flüssigem Albumin, das sie tränkt. Die beiden festen Stoffe sind ohne Zweifel Proteinverbindungen, sind aber bis jetzt noch nicht dargestellt und analysirt.

Das Eiterserum, welches nicht durch Filtriren, nur durch Absetzen frei von Eiterkörperchen erhalten werden kann, ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche physikalisch sowohl als chemisch ganz mit dem Serum des Blutes übereinkommt. Es enthält Wasser, flüssiges Albumin, extractartige Stoffe, Fett, verschiedene Salze und bisweilen freie Milchsäure. In seltenen Fällen findet sich in demselben ein eigenthümlicher thierischer, durch Essigsäure und Alaun fällbarer Stoff, das Pyin.

Die quantitative Zusammensetzung des Eiters ist sehr wechselnd, wie die thierischen Flüssigkeiten überhaupt; die folgenden Analysen sollen ein Bild hiervon geben.

Eiter, von Valentin untersucht, bestand in 1000 Thln. aus: Wasser 888,4, Körperchen 69,7, Eiweifs und Kochsalz 19,2, Fette 22,7. Eiter von Güterbock untersucht enthielt: Wasser 861, Körperchen und Eiweifs 84, Alkoholextract 43, Fett 12. Lassaigne fand im Blatterneiter: Wasser 902, Körperchen und Eiweifs 60, Salze 13, Fett 25.

v. Bibra hat eine grofse Anzahl von verschiedenen Eiterarten analysirt. Er fand in Eiter aus einem Abscess an der Wange: Wasser 769, Eiweifs und Körperchen 160, Extract 19, Fett 24. — Eiter von einem Abscess an der Brust: Wasser 852, Eiweifs und Körperchen 91, Extract 29, Fett 33. — Eiter von einem Abscess am Halse: Wasser 907, Eiweifs und Körperchen 63, Extract 20, Fett 9.

Die Salze des Eiters sind die in thierischen Flüssigkeiten gewöhnlichen: Chlornatrium, phosphorsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, Chlormagnesium, phosphorsaure Magnesia, schwefelsaures Kali, Spuren von Eisen und Kieselerde. Die Fette sind Cholesterin, die gewöhnlichen Fette und Fettsäuren.

Was die Entstehung des Eiters betrifft, so hat man sich diese ohne Zweifel so zu denken: Durch den Entzündungsprocess wird der flüssige Theil des Blutes ohne die Blutkörperchen (das Blutplasma) von den Gefäfsen ausgeschwitzt. Der Faserstoff desselben gerinnt und

Digitized by Google

verwandelt sich durch einen organischen Bildungsprocess in Eiterkörperchen, während das Blutserum unverändert bleibt und das Eiterserum bildet. Der frische Eiter reagirt anfangs alkalisch, wie das Blutserum, später wird er neutral, zuletzt sauer, wahrscheinlich durch Bildung von Milchsäure.

Man hat sich vielfach bemüht, Mittel aufzufinden, um den Eiter vom Schleim unterscheiden zu können. Dadurch entstanden die sogenannten Eiterproben. Die meisten derselben sind chemischer Art; wir wollen sie deshalb hier kurz anführen. Bei der Eiterprobe von Grasmeyer wird der Eiter mit etwa 12 Thln. Wasser verdünnt, innig gemischt und dann ebensoviel als die Quantität des Eiters beträgt, zerflossenes kohlensaures Kali (*Oleum tartari per deliq.*) zugesetzt. Nach einiger Zeit wird das Gemenge zu einer Gallerte, welche sich wie concentrirte Albuminlösung in lange dicke Fäden ziehen lässt. Schleim zeigt diese Wirkung nicht. Die Wirkung dieses Verfahrens beruht darauf, dass das kohlensaure Kali die Eiterkörperchen zu einer dicken schleimigen Flüssigkeit auflöst. Ganz ähnlich ist die Eiterprobe von Donné, der statt des kohlensauren Kalis kaustisches Ammoniak anwendet. Die Wirkung ist dieselbe. Nach Hünefeld soll man die zu prüfende Flüssigkeit mit einer Auflösung von Salmiak in Wasser kochen: eiterfreier Schleim bleibt dabei unverändert, während sich bei Anwesenheit von Eiter die Flüssigkeit trübt und coagulirt. Dieser Erfolg beruht auf Anwesenheit von flüssigem Albumin im Eiterserum, welches im Schleime fehlt. Doch ist nicht wohl klar, was der Zusatz von Salmiak nützen soll, dieselbe Wirkung erfolgt auch ohne Salmiakzusatz. Güterbock schlägt vor, etwas von der zu prüfenden Flüssigkeit in der Oese eines Platindrahtes zu verbrennen. Der Eiter wegen seines Fettgehaltes brennt mit heller glänzender Flamme, Schleim dagegen brennt nur schwer.

Alle diese Eiterproben haben indessen keine grofse praktische Wichtigkeit. Die sicherste Eiterprobe liefert das Mikroskop, unter dem man die Eiterkörperchen sehr leicht an ihrer Form und dem eigenthümlichen Verhalten gegen Essigsäure erkennt, während der Schleim eine fadenziehende, durch Essigsäure coagulirbare Flüssigkeit bildet, die keine Eiterkörperchen, statt derselben aber viel gröfsere Epithelialzellen enthält.

Der schlechte Eiter (Jauche) unterscheidet sich von dem gutartigen hauptsächlich durch den Mangel der Eiterkörperchen oder eine unvollkommene Ausbildung derselben; er besteht fast nur aus Serum, das aber häufig aufgelöstes Blutroth enthält und dann eine blutrothe Farbe zeigt. Bei Brand ist er braunroth und entwickelt Schwefelammonium.

Vl.

Eiweifs und Eiweifsstoff s. Albumin, Art. Blut. Thl. I. S. 873.

Eläolith (Nephelin) Ein zu den Silicaten gehöriges Mineral, dessen Zusammensetzung am genauesten durch die Formel $2\,Na\,O,\,2\,Ka\,O\,.\,Si\,O_3 + 2\,(Al_2\,O_3\,.\,Si\,O_3)$ ausgedrückt wird. Aufser den angeführten Bestandtheilen enthält es noch geringe Mengen von Eisenoxyd und Kalkerde, und zuweilen Spuren von Salz- und Schwefelsäure. Der unbedeutende Wassergehalt des Minerals ist nicht constant. Die Krystallform des Eläoliths ist eine hexagonale Säule mit basischer End-

Digitized by

fläche, zu denen meist noch eine hexagonale Pyramide hinzutritt. Der Habitus der Krystalle hat zuweilen grofse Aehnlichkeit mit dem von Apatitkrystallen. Spaltbarkeit: besonders basisch. Bruch: mehr oder weniger muschlig. Härte: zwischen Apatit und Feldspath, fast so hart wie der letztere. Spec. Gew.: 2,60. Glanz: auf Bruch- und Spaltungsflächen fettartig, sonst glasglänzend. Theils ist der Eläolith durchsichtig und farblos, theils mehr oder weniger undurchsichtig und gefärbt. Diese Färbung scheint jedoch von keinem Metalloxyde herzurühren; es hat fast das Aussehen, als wenn dieselbe von einem organischen Stoffe bewirkt würde. Zersetzt man nämlich den braunen oder grünen norwegischen Eläolith mit Salzsäure, so hat die abgeschiedene Kieselerde dieselbe Farbe wie zuvor der Eläolith, nur in einem schwächern Grade. Man kann diese gefärbte Kieselerde mit der überschüssigen Salzsäure sogar zur Trockniss eindampfen, ohne dass dieselbe dadurch ihre Farbe verliert, welche besonders hervortritt, wenn die Kieselerde wieder befeuchtet wird. Durch Glühen aber oder Behandlung mit Salpetersäure, besonders rauchender, wird die Farbe zerstört. — Der Eläolith kommt an mehreren Orten in grofser Häufigkeit vor; so z. B. im Ilmengebirge in Russland. Der gröfste Theil dieses Gebirges besteht, nach G. Rose, aus einer Gebirgsart, welche weifsen Feldspath, schwarzen, einaxigen Glimmer und Nephelin als Gemengtheile enthält, und in dem Zircon, Pyrochlor u. s. w. als seltenere Bestandtheile auftreten. Die Gebirgsart, von G. Rose Miascit (nach dem Flusse Mias) benannt, hat auf diese Weise grofse Aehnlichkeit mit dem eläolithführenden Zirconsyenite von Fredriksvärn, Laurvig, Brevig und anderen Orten in Norwegen. Ein andrer Fundort des Eläoliths ist im Odenwalde (Katzenbuckel), wo derselbe als Gemengtheil eines Dolerites auftritt. Als möglicherweise vulkanisches Product findet er sich an mehreren Orten Italiens, besonders am Vesuv in dolomitischen Kalkblöcken, welche frühere Auswürflinge des Kraters zu seyn scheinen. Hier ist er meist schön krystallisirt und ungefärbt (dies ist der eigentliche, früher vom Eläolith für verschieden angesehene Nephelin). Die Krystalle sitzen in Spalten und Drusenräumen, und sehen aus wie ein Sublimationsproduct. An allen genannten Orten des Vorkommens wird der Eläolith von keiner freien Kieselerde, nämlich von keinem Quarze begleitet. Dies ist auch nothwendig, wenn unsere Meinnng von dem einstmaligen flüssigen oder breiartigen Zustande der krystallinischen Gebirgsarten nicht unhaltbar werden soll. Man kann nämlich den Eläolith als einen Feldspath (Albit) betrachten, welcher nur $^3/_8$ von der den Feldspathen zukommenden Kieselerde enthält. Wäre mehr Kieselerde vorhanden gewesen, so könnte bei jenem Aggregatzustande, der es den sauren und basischen Bestandtheilen der krystallinischen Gebirgsarten leicht machen musste, auf einander zu wirken, kein Eläolith, sondern es müsste ein Feldspath entstanden seyn. Ein Stück Eläolith mit einem eingewachsenen oder auch nur berührenden Quarzkorne wäre also hiernach eine Ungereimtheit. Sobald ein solches aufgefunden würde, hätten die Chemiker ein schwieriges Räthsel zu lösen. Eine Möglichkeit dazu wäre vielleicht vorhanden. Auf Dragerö bei Helsingfors in Finnland soll nämlich Eläolith verwachsen mit Glimmer, Turmalin und Quarz vorkommen. *Th. S.*

Elaeopten. Die meisten flüchtigen Oele sind Gemenge aus mehreren, deren Erstarrungspunkte häufig sehr verschieden sind. Die

selbst bei niedriger Temperatur flüssig bleibenden und dadurch von den erstarrten, dem Stearopten, durch Pressen oder Abgiefsen trennbaren Gemengtheile werden Elaeopten genannt, von πτηνον, flüchtig, und ἔλαιον, Oel, analog den bei den fetten Oelen gebräuchlichen Benennungen. *V.*

Elaën, von Fremy entdeckt. Es entsteht bei der Destillation der Metolein- und Hydroleinsäure zugleich mit Oleen und einem dritten ölartigen, empyreumatischen Oele. Bei der Destillation des Gemenges bei 130° gehen die beiden ersten Substanzen über, während die dritte zurückbleibt. Aus dem Destillat wird bei 55° das meiste Oleen verflüchtigt, der Rückstand dann einige Zeit bis zu 100° erwärmt gehalten und zuletzt durch Rectifikation über Kalihydrat das Elaen rein erhalten.

Es ist eine farblose, ölartige, bei 110° siedende, schwach knoblauchartig, durchdringend riechende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die in 100 Thln. 85,95 Kohlenstoff und 14,05 Wasserstoff enthält; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 4,488, sie brennt mit weifser leuchtender Flamme, wird durch Schwefelsäure nicht verändert, verbindet sich mit Chlor unter Salzsäureentwickelung zu einer öligen, schweren, angenehm riechenden Flüssigkeit, die in 100 Thln. 55,64 Kohlenstoff, 9,04 Wasserstoff und 35,32 Chlor enthält. *V.*

Elaidin entsteht bei der Einwirkung salpetriger Säure auf das Olein der fetten nicht trocknenden Oele. Poutet fand zuerst, dass flüssige fette Körper, wie Olivenöl, bei der Berührung mit kaltbereiteter Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure fest werden, und eine wachsartige Consistenz erlangen. Boudet, [1]) der darauf diese Erscheinung näher untersuchte, zeigte, dass weder der Salpetersäure noch dem Quecksilber hierbei eine Wirkung zugeschrieben werden dürfe, sondern dass es die in der Lösung enthaltene salpetrige Säure sey, welche die Veränderung des Oleins der fetten nicht trocknenden Substanzen bewirke, ohne jedoch selbst damit eine Verbindung einzugehen. Man erhält das Elaidin nach demselben, wenn man reines Olivenöl mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält (denn hiervon ganz freies solidificirt die Oele nicht), einige Zeit in der Wärme behandelt, von der erstarrten Masse durch Pressen soviel als möglich das noch flüssige entfernt, und eine gelbe färbende, ölige Substanz aus dem Rückstande durch Behandeln mit Alkohol und Pressen auszieht. Nach Meyer [2]) erhält man dieselbe Substanz noch schneller und leichter, wenn man die aus Stärkemehl mit Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure kurze Zeit durch Olivenöl leitet, und sich dabei vor Anwendung einer zu grofsen Menge der Säure hütet, weil diese sonst die Bildung einer zu grofsen Menge der färbenden Substanz veranlasst, Elaidinsäure und Glyceryloxyd weiter verändert und dadurch das Erstarren des Oeles verhindert. Die erkaltete Masse wird ausgepresst, in erwärmtem Aether gelöst, aus dem beim Erkalten das Elaidin sich als eine weifse krystallinische Masse zum Theil ausscheidet. Es ist in Aether sehr leicht, in Alkohol nur äufserst wenig, in Wasser ganz unlöslich, schmilzt bei 32°, bei der Destillation liefert es

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. IV. 1, u. Journ. de Pharm. Bd. XVIII. 469.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. 2.

Digitized by Google

Acrolein, Elaidinsäure, Kohlenwasserstoffe und Fettsäure. (Ob diese letztgenannte Säure wirklich gebildet wird, ist nicht mit Sicherheit bekannt.) Nach Analysen von Meyer enthält das nach den angegebenen Methoden dargestellte Elaidin in 100 Thln. 78,4 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 9,6 Sauerstoff. Eine Formel kann aber hiernach für diese Substanz nicht berechnet werden, da sie als ein Gemisch von elaidinsaurem Glyceryloxyd mit oel- (?) und margarinsaurem in unbestimmtem Verhältniss betrachtet werden muss, aus welchem das Margarin nicht entfernt werden kann. Mit Alkalien gekocht verseift es sich leicht unter Abscheidung von Glyceryloxyd und Bildung von elaidinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Alkali, die aber eben so wenig, wie die Säuren selbst durch Krystallisation getrennt werden können.

Die geringe Menge der salpetrigen Säure, welche nöthig ist, um das Festwerden der Oele zu bewirken, so wie die Unkenntniss über den sich bildenden gelben, flüssigen Körper erlauben nicht, eine bestimmte Ansicht über die Bildungsweise des Elaidins auszusprechen.

Unguent. oxygenatum und *Unguent. citrinum* der Pharmakopöen ist nichts Anderes als unreines Elaidin. *V.*

Elaidinsäure. Ueber ihre Entstehung und Entdeckung siehe Elaidin; von Meyer zuerst rein dargestellt durch Behandlung reiner Oelsäure mit salpetriger Säure. Formel der krystallisirten Säure: $C_{72}H_{132}O_5 + 2$ aq.

Zusammensetzung der wasserfreien (Meyer).

		In 100 Thln.	
72 At. Kohlenstoff	5461,49	80,49	
132 At. Wasserstoff	823,65	12,14	
5 At. Sauerstoff	500,00	7,37	
1 At. wasserfr. Säure	6785,14	100,00	96,79
2 At. Wasser	224,96		3,21
1 At. Elaidinsäurehydrat	7010,10		100,00

Die reine Elaidinsäure erhält man durch Behandlung reiner Oelsäure von fetten, nicht trocknenden Oelen mit salpetriger Säure, die man etwa während 5 Minuten in einem raschen Strome hindurchleitet, wodurch die Oelsäure nur wenig dunkler gefärbt wird; durch Abkühlung erstarrt die ganze Masse im Verlauf einer halben Stunde zu einer grofs krystallinischen gelblichen Substanz, die man mit kochendem Wasser vollständig von anhängender Salpetersäure reinigt, in einer ihr gleichgrofsen Menge heifsem Alkohol löst und krystallisiren lässt. Sie scheidet sich in weifsen, perlmutterglänzenden, tafelförmigen Krystallen aus der röthlichgelben Mutterlauge ab, die bei weiterem Abdampfen noch Krystalle liefert; zuletzt bleibt eine rothe ölartige Substanz übrig, die sich in wässerigen Alkalien mit blutrother Farbe löst, ohne jedoch einen Seifenleim zu bilden. Beim Uebersättigen mit Salz- und Schwefelsäure wird diese Substanz unverändert abgeschieden. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus erwärmtem Alkohol, worin die Elaidinsäure äufserst leicht, noch leichter als in Aether, löslich ist, wird sie vollkommen rein erhalten in prächtigen, Benzoesäure ähnlichen Krystallen, die bei 44^0 — 45^0 schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. In Wasser ist sie unlöslich. Ihre Auflösungen reagiren stark sauer; das krystallisirte Hydrat verliert beim Schmelzen mit Bleioxyd 2,56 Proc. Wasser; der trocknen

Digitized by Google

Destillation unterworfen destillirt ein grofser Theil unzersetzt über, während ein anderer sich zersetzt und Kohlenwasserstoff liefert. Wasser, womit man das Destillat auskocht, liefert beim Erkalten keine Krystalle von Fettsäure, trübt aber die Lösungen von Blei und Quecksilbersalzen. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet damit einen sehr zähen durchsichtigen farblosen Seifenleim. Mit Kalihydrat in der Temperatur, wo dieses schmilzt, in Berührung gebracht, entsteht daraus Olidinsäure unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure und Entwickelung von Wasserstoff[1]). Laurent's Analysen der Elaidinsäure, sowie seine Ansicht über ihre Bildung[2]) können nicht weiter beachtet werden, da er seine Säure aus destillirter Oelsäure darstellte, die (s. dort) wenig unzersetzte Oelsäure, dagegen viel Margarinsäure und kohlenwasserstoffhaltige Producte enthalten musste, die nicht ganz davon getrennt werden können.

V.

Elaidinsaure Salze. Das Elaidinsäurehydrat zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet mit ihren Basen Salze, die sich in 6—8 Thln. Wasser zu einem klaren, farblosen, sehr dicken Seifenleim auflösen, nach dem Verdampfen zur Trockne leicht von Alkohol gelöst werden und daraus schön krystallisirt erhalten werden.

Elaidinsaures Aethyloxyd. $\overline{E}$, AeO + aq. wird erhalten, wenn man in die Auflösung der reinen Säure in Alkohol so lange salzsaures Gas leitet, bis der gebildete Aether sich abscheidet. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die überschüssige Salzsäure, hierauf durch Schütteln mit schwachem Weingeist die etwa noch beigemengte Elaidinsäure, zuletzt durch Schütteln mit warmen Wasser den anhängenden Weingeist und trocknet ihn unter der Luftpumpe. Auf diese Weise erhält man eine ölartige, farblose, in der Kälte geruchlose, in gewöhnlichem Weingeist kaum, in Wasser unlösliche, in Aether und absolutem Alkohol aber lösliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser aber schwerer als Weingeist ist, und nicht, ohne sich zu zersetzen, destillirt werden kann; er enthält in 100 Theilen 78,42 Kohlenstoff, 12,13 Wasserstoff, 9,45 Sauerstoff (Meyer).

Elaidinsaurer Baryt. $\overline{E}$, 2Ba O, wird erhalten durch Zerlegung des reinen elaidinsauren Natrons mit Chlorbarium als weifser voluminöser Niederschlag der im feuchten Zustande in Wasser, Alkohol und Aether nicht unlöslich ist, nach dem Trocknen aber sehr wenig davon gelöst wird. In 100 Theilen enthält das Salz 21,895 Thle. Baryt.

Elaidinsaures Bleioxyd, $\overline{E}$, 2PbO, erhält man auf ähnliche Weise durch Fällung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, dem man einige Tropfen Essigsäure zur Vermeidung der Bildung von basischem Salz zugesetzt hat, als voluminösen weifsen Niederschlag, der 29,003 Proc. Bleioxyd enthält.

Elaidinsaures Glyceryloxyd, s. Elaidin.

Elaidinsaures Natron. $\overline{E}$, 2Na O wird erhalten durch Kochen der reinen Säure mit kohlensaurem Natron, Abpressen der Flüssigkeit nach dem Gestehen der Seife beim Erkalten und Lösen des Rückstandes in heifsem Alkohol, woraus das neutrale Salz beim Erkalten in sehr schönen, glänzenden Krystallen anschiefst. Auch in Aether ist die-

---

[1]) Meyer in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVI. 2 u. 209.
[2]) Annales de Chim. et de Phys. LXV. 149 u. 294, u. Ann. d. Pharm. XXVIII, 253.

Digitized by Google

ses Salz löslich, und in der Wärme wird es von vielem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit gelöst; beim Erkalten trübt sich diese, es scheidet sich ein saures Salz in kleinen, säulenförmigen Krystallen ab, während die darüber stehende Flüssigkeit alkalisch reagirt. Das neutrale Salz enthält 10,277 Proc. Natron.

Elaidinsaures Silberoxyd. $\overline{E}$, 2 AgO, entsteht durch Versetzen der alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit neutralem salpetersauren Silberoxyd. Der weifse voluminöse Niederschlag ist nicht sehr schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, so lange er feucht ist, einmal getrocknet nehmen diese Flüssigkeiten nur wenig davon auf; wässeriges Ammoniak löst ihn beim Erwärmen leicht, beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Salzes in kleinen, säulenförmigen, weifsen Krystallen wieder aus. Es enthält in 100 Theilen 56,559 Kohlenstoff, 8,465 Wasserstoff, 5,138 Sauerstoff und 29,838 Silberoxyd = 27,78 Silber [1]). *V.*

Elain, Elainsäure s. Olein und Oelsäure.

Elasticität, Spann-, Spring-, Schnell- oder Federkraft (lat. *Elasticitas*, *Elater*, franz. *Elasticité*, engl. *Elasticity*) nennt man die Eigenschaft der Körper, vermöge welcher ihre Theilchen, wenn sie durch äufsere mechanische Kräfte aus ihrer ursprünglichen oder natürlichen Lage in eine andere versetzt worden sind, nach Aufhebung dieser Kräfte in die erstere Lage zurückzukehren suchen. Diese Eigenschaft findet sich bei allen Formen von Körpern, bei den gasigen, den flüssigen und den starren, nur ist die Aeufserungsweise *nicht* dieselbe. Bei den Gasen und Flüssigkeiten ist die Elasticität eine einseitige, äufsert sich nur gegen Kräfte, welche den Abstand der Theilchen zu verringern oder das Volum dieser Körper zu verkleinern trachten, indem die Gase schon von Natur ein nur durch äufsere Kräfte beschränkt werdendes Streben zur Ausbreitung besitzen, ohne solche Kräfte weder ein bestimmtes Volum noch eine bestimmte Gestalt annehmen, und andererseits die Flüssigkeiten zwar nicht einer äufsern Kraft zur Annahme eines bestimmten Volums bedürfen, aber auch keinen oder einen so geringen Zusammenhalt besitzen, dass ihre Theilchen sogleich von einander abtrennen, sowie äufsere Kräfte das natürliche Volum vergröfsern wollen. Bei den Gasen und Flüssigkeiten zeigt sich demnach die Elasticität nur unter der Form von Zusammendrückbarkeit (Compressibilität) und der Fähigkeit, nach Aufhebung des Druckes oder nach Verringerung desselben auf seine anfängliche Gröfse das ursprüngliche Volum wieder anzunehmen. Nur die ersteren Körper sind vermöge ihrer Cohäsion mit Elasticität im doppelten Sinne begabt, widerstreben sowohl Vergröfserungen als Verringerungen, sowie überhaupt Verschiebungen ihrer Theilchen, und suchen dieselben nach Fortnahme der äufseren Kräfte wieder in ihre ursprüngliche Lage zu versetzen. Bei den Gasen und Flüssigkeiten sind demnach die Elasticitäts-Erscheinungen am einfachsten.

1. Elasticität der Gase.

Die gasigen Körper sind, bei gleicher Temperatur und entfernt von ihrem Condensationspunkte, alle im gleichen Grade elastisch, folgen

---

[1]) Meyer in den Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVI. 12.

Digitized by Google

sämmtlich dem Mariotte'schen Gesetz, demgemäfs die Volume einer und derselben Masse sich umgekehrt wie die zusammendrückenden Kräfte verhalten. Eine Abweichung davon hat man mit Sicherheit erst bei Annäherung an den Punkt der Flüssigwerdung bemerkt, namentlich bei dem schwefligsauren Gase, und wahrscheinlich ist diese Abweichung sowohl in ihrem Beginne als ihrem Verlaufe verschieden nach der Natur der Gase. Nur bis diesen Punkt wächst die Reaction des Gases gegen die Zusammendrückung; von da ab und unterhalb desselben ist sie, bei gleichbleibender Temperatur, constant, und eine Verstärkung des Druckes hat keinen weitern Erfolg, als dass sie einen gröfsern Theil des Gases oder Dampfes in den flüssigen Zustand versetzt. Diese Grenze der Reaction ist es, was man bei den Dämpfen das Maximum ihrer Spannung oder Spannkraft für eine gegebene Temperatur nennt (s. Dampf).

2. Elasticität der Flüssigkeiten.

Bei den Flüssigkeiten findet kein so allgemeines Gesetz Statt; es muss für jede derselben die Elasticität besonders ermittelt werden und dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man sie der Zusammendrückung unterwirft. Man spricht deshalb auch in der Regel nur von der Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten, ohne der Elasticität derselben besonders zu gedenken, aber mit Unrecht, denn die erstere involvirt nicht nothwendig die letztere. Es wäre denkbar, dass die Flüssigkeiten zusammendrückbar wären, ohne elastisch zu seyn; aber Elasticität können sie nicht besitzen, ohne nicht auch Zusammendrückbarkeit zu zeigen. Und Elasticität besitzen die Flüssigkeiten in der That, denn wenn die Kraft, durch welche die Zusammendrückung bewirkt worden, fortgenommen wird, nehmen sie ihr ursprüngliches Volum sogleich und vollständig wieder an. Auch geht ihre Elasticität daraus hervor, dass sie, wie die gasigen und die starren Körper, den Schall fortpflanzen, was nicht geschehen könnte, wenn sie blofs zusammendrückbar wären.

Der Grad der Zusammendrückbarkeit einer Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke ist, wenn deren Elasticität schon als erwiesen angesehen werden kann, das einfachste Maafs für dieselbe, und daher hat man sich in neuerer Zeit mehrfach bemüht, denselben bei verschiedenen Körpern dieser Art genau festzusetzen. Die Flüssigkeiten besitzen insgesammt nur eine sehr geringe Zusammendrückbarkeit, und es sind deshalb, um sie erkennbar, und noch mehr, um sie von den Volumveränderungen der Gefäfse, in welchen man sie studiren will, unabhängig zu machen, schon feinere Vorrichtungen nöthig.

Aus diesem Grunde sind die Versuche von Lord Bacò und den Florentiner Physikern im 17. Jahrhundert, welche die Flüssigkeiten in verschlossenen Metallgefäfsen durch Hämmern zusammendrücken wollten, ohne alles Resultat geblieben, zumal ein solches bei diesem Verfahren nur dann zum Vorschein hätte kommen können, wenn die Flüssigkeiten compressibel und unelastisch zugleich wären.

Erst der englische Physiker John Canton schlug im Jahre 1761 den rechten Weg ein, indem er Flüssigkeiten in offenen, thermometerartigen Gefäfsen, unter die Campane einer Compressionspumpe brachte und durch Einpumpen von Luft unter einen grofsen Druck versetzte. Hierbei war der Druck auf die zu untersuchende Flüssigkeit nicht nur ein anhaltender, sondern er war auch auf das Gefäfs, welches die Flüs-

sigkeit enthielt, innen und aufsen gleich, so dass dieses vor denjenigen Volumsänderungen geschützt blieb, denen es bei einem einseitigen Drucke nothwendig in einem beträchtlichen Grade unterliegt.

Canton's Versuche haben wohl den numerischen Werth der Zusammendrückbarkeit für die untersuchten Flüssigkeiten nicht genau ermittelt, aber das Daseyn der Zusammendrückbarkeit solcher Körper überhaupt haben sie ohne Widerrede festgestellt, so dass es einigermafsen zu verwundern ist, dass sie entweder nicht beachtet oder mit Misstrauen behandelt wurden.

Erst Perkins und besonders Oersted brachten in neuerer Zeit diese Thatsache zu allgemeiner Anerkennung. Ersterer hatte sein Augenmerk mehr auf die Wirkungen eines starken Druckes gerichtet. Letzterer mehr auf die numerische Bestimmung der Resultate eines mäfsigen Druckes. Beide schlossen das offene thermometerartige Gefäfs, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, in ein gröfseres ein, füllten dasselbe mit Wasser, und setzten es in diesem mittelst einer Compressionspumpe einem mehr oder weniger grofsen Drucke aus. Das Perkins'sche Instrument ist von Metall und man kann, erst nachdem es aus einander genommen ist, die Wirkung des Druckes an einem Index beobachten[1]); das Oersted'sche dagegen ist von Glas und erlaubt demnach den ganzen Verlauf eines Versuchs mit Leichtigkeit zu überblicken[2]). Es enthält neben der zu comprimirenden Flüssigkeit, die in der Röhre ihres Gefäfses durch eine kurze Quecksilbersäule von dem Wasser des gröfsern Gefäfses getrennt ist, eine mit Luft gefüllte und unten durch Quecksilber gesperrte Röhre, als Manometer zur Messung des Drucks, und ein Thermometer zur Messung der Temperatur. Der äufsere Glascylinder ist oben durch eine abschraubbare Metallfassung geschlossen, welche die Compressionspumpe enthält. An dem ursprünglichen Oersted'schen Instrumente besteht diese Pumpe aus einem kurzen etwas weiten Stiefel, in welchem der Kolben durch eine Schraube niedergedrückt wird, ohne während der Compression wieder gehoben zu werden, daher auch kein Ventil oder Hahn angebracht ist; an späteren Abänderungen des Instruments hat man diese Vorrichtung durch eine kleine Hand-Compressionspumpe von geringem Durchmesser ersetzt und diese seitwärts mit einem trichterförmigen Rohre versehen, aus welchem Wasser dem Cylinder zugeführt wird, in dem Maafse, als darin die Compression vorschreitet.

Mit ähnlichem, nur für gröfsern Druck eingerichtetem Apparate haben später Colladon und Sturm eine umfassendere Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit verschiedener Flüssigkeiten angestellt[3]). Es ist dabei auch Rücksicht genommen auf die kleine Volumsverringerung, welche das die Flüssigkeit enthaltende Glasgefäfs erleidet, selbst wenn der Druck auf dasselbe innen und aufsen gleich ist, indem das Volum seiner Masse durch einen allseitigen Druck ebenso verringert wird, wie durch eine Temperaturerniederung; um die deshalb an allen Versuchen nöthige Berichtigung auszuführen, wurde durch besondere Versuche zuvor die Zusammendrückbarkeit des Glases ermittelt.

Nach dieser Berichtigung gaben die Versuche, die meistens bis zu

---

[1]) Gilb. Ann. Bd. LXXII. S. 173 u. Pogg. Ann. Bd. IX. S. 547.
[2]) Ann. de chim. et de phys. T. XXII. p. 190.
[3]) Poggend. Ann. Bd. XII. S. 39 und 161.

einem Drucke von 24 Atmosphären fortgesetzt wurden, folgende Resultate:

Mittlere Zusammendrückbarkeit für den Druck von einer Atmosphäre von $0^m,76$ und 10^0 C.

	Unter Drucken von					Milliontel d. anfängl. Vol.
Quecksilber bei 0^0	1	Atm.	bis	24	Atm.	5,03
Wasser bei 0^0, luftfrei	1	»	»	24	»	51,3
» » lufthaltig	2	»	»	6	»	50,5
Wasser, mit Ammoniak gesättigt, b. 10^0 C.	1	»	»	4	»	38,0
» » »	4	»	»	16	»	35,0
Essigsäure, bei 0^0 (spec. Gew. ?) . . .	4	»	»	16	»	42,2
Salpetersäure, bei 0^0 (spec. Gew. 1,403)	1	»	»	32	»	32,2
Schwefelsäure, concentrirt bei 0^0 . .	1	»	»	16	»	32,0
Alkohol, bei $11^0,6$ (Spec. Gew. ?) . .	1	»	»	8	»	96,2
» » » . .	8	»	»	16	»	93,5
» » » . .	16	»	»	24	»	89,0
Schwefeläther, bei 0^0	1	»	»	12	»	133,0
» »	12	»	»	24	»	122,0
» bei $11^0,4$ C.	1	»	»	12	»	150,0
» »	12	»	»	24	»	141,0
Salpeteräther bei 0^0	1	»	»	24	»	71,5
Chlorwasserstoffäther bei $11^0,2$ C. . .	1	»	»	12	»	85,9
» » . .	6	»	»	12	»	82,3
Essigäther, bei 0^0	1	»	»	8	»	79,3
» »	8	»	»	16	»	71,3
Terpenthinöl, bei 0^0	1	»	»	4	»	88,4
» »	4	»	»	16	»	73,0

Aus dieser Tafel erhellt: 1) dass die Zusammendrückbarkeit bei mehren der untersuchten Flüssigkeiten, vielleicht bei allen, mit zunehmendem Drucke abnimmt, wiewohl die Versuche in dieser Beziehung nicht die äufserste Genauigkeit besitzen, und 2), dass sie (obwohl nur beim Schwefeläther nachgewiesen) mit steigender Temperatur wächst.

Dies letztere Resultat wird bestätigt durch eine neuere Reihe von Versuchen, die G. Aimé an der Küste von Algier angestellt hat. Bei diesen Versuchen befanden sich die zu comprimirenden Flüssigkeiten in Glasgefäfsen, die den sogenannten Ausflussthermometern ähnlich waren, und die an Seilen von gemessener Länge bis zu verschiedenen Tiefen in's Meer versenkt wurden. Die Flüssigkeiten wurden auf diese Weise bisweilen einem Drucke von über 200 Atmosphären ausgesetzt.

Diese Versuche, deren Detail man in den Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. VIII. p. 257 nachlesen kann, ergaben als Mittelwerth der Compression für den Druck von einer Atmosphäre die folgenden Zahlen, die mit den von Colladon und Sturm bei 0^0 gefundenen hier zusammengestellt sind:

	Zusammendrückbarkeit für eine Atmosphäre. bei 12,°6 C.	bei 0° C.
Süfses Wasser	0,0000502	0,0000488
Meerwasser	0,0000413	
Alkohol von 32° B.	0,0000682	
» von 40° B.	0,0000996	0,0000944
Oxalsäure (gesättigte Lösung bei 11° C.) .	0,0000479	
Essigsäure, von 0°,6 B.	0,0000512	
Schwefelsäure, concentr.	0,0000332	0,0000302
Chlorwasserstoffsäure, 23° B.	0,0000432	
Ammoniak	0,0000376	0,0000363
Schwefels. Natron, von 13°,8 B. bei 16° C.	0,0000444	
Naphtha	0,0000756	
Terpenthinöl (nicht rein)	0,0000657	0,0000713
Quecksilber	0,0000040	0,0000033

Die Colladon-Sturm'schen Resultate sind aus dem Grunde hier wiederholt, weil Aimé sie, wie seine eigenen, etwas anders als jene Physiker, wegen der Compression des Glases corrigirt hat. Er nimmt für die cubische Compression des Gases nicht das Dreifache der Längen-Compression (die C. u. St. allein direct bestimmten), sondern, nach Poisson's Theorie, nur die Hälfte dieser Gröfse. Dadurch ist den allen beobachteten Werthen nicht 3,3, sondern nur 1,6 Milliontel hinzugefügt.

Beim Zusammendrücken der Flüssigkeiten wird, wie bei dem der Gase, Wärme frei, aber da die Zusammendrückbarkeit nur gering ist, ist es auch die Wärmeentwicklung, und sie erfordert daher sehr feine Hülfsmittel, um wahrnehmbar gemacht zu werden. Die frei werdende Wärme hat natürlich auch einen Einfluss auf die Zusammendrückbarkeit, und man kann letztere nicht eher genau bestimmen, als bis erstere in die Umgebung entwichen ist [1]).

Vermöge der Elasticität sind die Flüssigkeiten im Stande, den Schall fortzupflanzen. Wenn man die Zusammendrückbarkeit einer Flüssigkeit kennt, lässt sich die Schallgeschwindigkeit in derselben theoretisch bestimmen. Diese Geschwindigkeit ist nämlich (vorausgesetzt, dass bei der Fortpflanzung des Schalls in den Flüssigkeiten keine Wärme entwickelt wird)

$$\frac{P\,K}{D\,E}$$

wo D die Dichte der Flüssigkeit, K die Länge einer cylindrischen Säule derselben unter einem bekannten Druck, E die Verkürzung dieser Säule für einen gegebenen Anwuchs im Drucke P.

Colladon und Sturm haben auf diese Weise die Schallgeschwindigkeit für Wasser berechnet und mit der von ihnen direct beobachteten verglichen. Für diesen Fall ist $D = 1$, $K = 1000000$; $E = 49{,}5$ und $\delta = 0^m{,}76 \,.\, g \,.\, m$, wo g das Maafs der Schwerkraft $= 9^m{,}8088$ und m die Dichte des Quecksilbers bei 10° C., gegen die des Wassers bei 3°,9 = 1. Wenn man diese Zahlen in der Formel substituirt, findet man

[1]) Vergl. Oersted, Poggend. Ann. Bd. XXXI. S. 361.

Digitized by Google

die Schallgeschwindigkeit in Wasser = 1428 Met. = 4396,02 par. Fufs in 1″
die Beobachtung gab . . . . = 1435 Met. = 4417,57 » »

Der Unterschied zwischen beiden beträgt nur 8 Meter, und daraus schliefsen C. u. St. dass bei der Schallfortpflanzung in Wasser keine Wärme frei werde (da die Rechnung unter dieser Voraussetzung gemacht ist). Indess ist zu bemerken, dass E die Zusammendrückbarkeit des lufthaltigen Wassers, nicht 49,2 ist, wie es in dieser Rechnung angenommen ward, sondern 50,5, und dass ferner bei der Schallmessung, die im Genfer See angestellt wurde, dass Wasser nicht 3^0,9, sondern im Mittel 8^0,1 C. Temperatur hatte.

3. Elasticität starrer Körper.

Bei starren Körpern sind die Elasticitäts-Erscheinungen ungleich mannichfaltiger und verwickelter, als bei den flüssigen und gasigen. Sie erweisen sich elastisch, nicht allein, wenn die äufseren mechanischen Kräfte, welche auf sie einwirken, ihre Theilchen einander zu nähern, sondern auch, wenn sie dieselben von einander zu entfernen oder überhaupt zu verschieben suchen, und daher hat jedes Streben, das Volum oder die Gestalt eines starren Körpers zu verändern, eine Elasticitäts-Aeufserung in Begleitung oder im Gefolge. Dem Grade nach ist diese Aeufserung sehr verschieden, aber streng genommen fehlt sie nie; so wie es keinen absolut harten oder spröden Körper giebt, der jeder äufsern Gewalt vollständig widerstände, oder bei der geringsten äufsern Einwirkung in unfühlbares Pulver zerfiele, ebenso giebt es auch keinen absolut weichen oder unelastischen starren Körper, der, wenn mechanische Kräfte sein Volum oder seine Gestalt verändert hatten, diese Veränderungen bleibend beibehielte. Alles hängt hier ab von der Gröfse und der Dauer der mechanischen Kräfte, welche diese Veränderungen bewirkten. Die Eintheilung der starren Körper in elastische und unelastische ist also nicht scharf; elastisch werden insgemein nur diejenigen genannt, die es in bedeutendem Grade sind. Selbst die Körper, die man solchergestalt elastisch nennt, sind es nur innerhalb bestimmter Grenzen (Elasticitätsgrenzen). Verstärkt man die auf sie einwirkenden Kräfte über diese Grenze hinaus und sind dieselben ziehender oder biegender Art, so dehnen sich die Körper, verändern ihre Gestalt oder ihr Volum auf eine bleibende Weise, und in diesem gedehnten Zustande, die einem neuen stabilen Gleichgewichtszustande ihrer Theilchen entspricht, können sie wiederum für Kräfte, kleiner als die, welche die Dehnung bewirkten, vollkommen elastisch seyn, während sie durch gröfsere weiter ausgedehnt werden und endlich reifsen oder brechen.

Es kann hier nicht der Ort seyn, die Theorie der Elasticitätslehre vollständig zu entwickeln, noch die Resultate der besonders praktischer Zwecke wegen so zahlreich angestellten experimentellen Untersuchungen mitzutheilen; wir müssen dies den speciell der Physik gewidmeten Werken überlassen, und begnügen uns mit einigen Andeutungen.

Einer der Hauptzwecke der experimentellen Untersuchungen in diesem Gebiete besteht in der Bestimmung des Elasticitätscoëfficienten. Es ist dies das Gewicht, welches die Länge eines elastischen Körpers bei einem der Flächeneinheit gleichen Querschnitt verdoppeln würde, hypothetisch dabei vorausgesetzt, dass der Körper bei einer solchen Verlängerung vollkommen elastisch bleibe. Denkt man sich dieses Gewicht hervorgebracht durch eine Säule aus demselben Körper und

Digitized by Google

von einer Grundfläche, die der Flächeneinheit gleich ist, so heifst die Länge dieser Säule der Elasticitätsmodulus.

Der Elasticitätscoëfficient kann auf mehrfache Weise bewirkt werden, durch einseitigen Druck oder Zug, in welchem Falle er durch die Verlängerung oder Verkürzung des Körpers gemessen wird, durch Biegen und durch Drehen, ferner durch Schwingungen, und zwar durch longitudinale, transversale und drehende. Auf diesen Wegen sind aufserordentlich viele Bestimmungen dieses Coëfficienten gemacht; wir begnügen uns indess hier mit den Resultaten einer neuen sehr ausgedehnten Untersuchung von Wertheim, bei welcher namentlich auf die Reinheit der Metalle viele Sorgfalt verwendet wurde [1]). Neben dem Elasticitätscoëfficienten (d. h. hier der Zahl von Kilogrammen, die an einem Stab von 1 Quadratmillimeter Querschnitt und 1 Meter Länge zieht, dividirt durch die bewirkte Verlängerung ausgedrückt in Millimetern) enthält die nachstehende Tafel auch noch die Schallgeschwindigkeit (dabei die in der Luft = 1 gesetzt) und die Dichtigkeit. Kennt man den Elasticitätscoëfficienten q und die Dichtigkeit d, so ergiebt sich die Schallgeschwindigkeit v durch die Formel: $2\ log.\ v = log.\ q - log.\ d - 1{,}05130$.

Metalle im enthärteten Zustande.

	bei 15° bis 20° C.			bei 100° C.			bei 200° C.		
	d	q	v	d	q	v	d	q	v
Blei	11,232	1727	3,697	11,075	1630	3,616			
Gold	18,035	5584	5,245	17,953	5408	5,174	17,873	5482	5,221
Silber	10,304	7140	7,847	10,245	7274	7,943	10,187	6374	7,456
Kupfer	8,936	10519	10,703	8,891	9827	9,910	8,840	7862	8,890
Platin	21,083	15518	8,087	21,027	14178	7,740	20,969	12964	7,412
Eisen	7,757	20794	15,433	7,729	21877	15,859	7,696	17700	14,295
Eisendraht, gewöhnl.	7,553	18613	14,798	7,543	19995	15,347			
Gusstahl	7,719	19561	15,006	7,694	19014	14,819	7,669	17926	14,412
Stahldraht, engl.	7,622	17278	14,193	7,597	21292	15,781	7,573	19278	15,040
Stahldraht, blau angelassen.	7,420	18045	14,700	7,410	18977	15,085			

Metalle im nicht enthärteten Zustande.

	bei 10° C.			bei — 15° C.		
	d	q	v	d	q	v
Gold	18,889	8603	6,362	18,896	9351	6,631
Silber	10,458	7411	7,935	10,463	7800	8,139
Palladium	10,661	10289	9,261	10,664	10659	9,424
Platin	20,513	15647	8,233	20,518	16224	8,382
Kupfer	8,906	12200	11,042	8,910	13052	11,399
Eisendraht gewöhnl.	7,553	18613	14,798	7,555	17743	14,446
Stahl, blau angelassen.	7,420	18045	14,700	7,422	17690	14,553
Messing	8,247	9005	9,744	8,431	9782	10,154

[1]) Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XII. p. 385 od. Pogg. Ann. Ergänzb. II. T. 1.

Die nichtmetallischen Substanzen sind bisher noch wenig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, obgleich einige derselben wegen ihres hohen Grades von Elasticität ganz vorzüglich dazu geeignet sind, und an der Elasticität Eigenschaften erkennen lassen, die man bei den Metallen, weil sie nur wenig elastisch sind, nicht studiren kann. Ausführlicheres darüber findet man in zwei Aufsätzen von W. Weber über die Elasticität der Seidenfaden [1]). *P.*

Elaterin. Eigenthümlicher bitterer Körper, enthalten in den Früchten des Eselskürbiss (*Momordica Elaterium*). Entdeckt von Morries. Man erhält das Elaterin, indem man den aus den frischen Früchten ausgepressten Saft in gelinder Wärme verdunstet, den Rückstand mit Wasser behandelt, und dann mit siedendem 90procentigen Alkohol auszieht, worin es sich auflöst. Der Alkohol wird gröfstentheils abdestillirt, worauf sich das Elaterin nach und nach ausscheidet, von dem durch Zumischen von Wasser noch mehr erhalten wird. Durch Waschen mit Aether befreit man es von anhängendem Harz und Blattgrün, worauf man es wieder in kochendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Es bildet sehr kleine farblose, seidenglänzende Krystalle, die unter dem Mikroskope als rhombische Prismen erscheinen. Es ist ohne Geruch und hat einen sehr bittern etwas styptischen Geschmack. Beim Erhitzen bis zu 200° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur in weifsen, stechend riechenden Nebeln. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit rufsender Flamme. In Wasser, so wie in verdünnten Säuren und Alkalien ist es fast unlöslich. Von Alkohol erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 5 Thle., bei Siedhitze 2 Thle., von Aether 118 Thle. zur Lösung. Auch in siedendem Terpenthinöl, so wie in fetten Oelen ist es löslich. Seine Lösungen sind neutral. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf. In rauchender Salpetersäure ist es nach Zwenger ohne Zersetzung löslich. Nach demselben ist es stickstofffrei, und enthält in 100 Thln. im Mittel von 2 Analysen 69,38 Kohlenstoff, 8,22 Wasserstoff und 22,40 Sauerstoff, welche Zahlen der Formel $C_{20}H_{28}O_5$ entsprechen. Verbindungen mit Basen konnte er nicht hervorbringen. Es scheint den arzneilich wirksamen Bestandtheil des Eselskürbis auszumachen und bewirkt heftiges Erbrechen und Purgiren, wozu nach Duncan schon eine Dosis von $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ Gran hinreicht [2]). *Schn.*

Elaterium nennt man das durch Verdunsten des Saftes der frischen Früchte des Eselskürbis (*Momordica Elaterium*) bereitete Extract, welches als Arzneimittel angewendet wird. Die Verdunstung geschieht theils mit, theils ohne Anwendung von Wärme, wonach man ein Elaterium nigrum und ein Elaterium album unterscheidet. Unter letzterm versteht man jedoch zum Theil auch den aus dem Safte der Früchte in der Ruhe sich absetzenden Bodensatz, und ein so erhaltenes Elaterium fand Hennel zusammengesetzt aus 17,0 Harz und Blattgrün, 44,0 Elaterin, 6,0 Stärke und 27,0 Pflanzenfaser. In dem Elaterium nigrum fand Paris neben anderen nicht gehörig isolirten Substanzen 28 Proc. Stärke und 5 Proc. Pflanzeneiweifs. Nach Bracon-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. XXXIV. S. 247 u. Bd. LIV. S. 1.

[2]) Magaz. f. Pharm. Bd. 27, Buchn. Repertor. Bd. 46 und Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 43. S. 359.

not enthält der Rückstand von der Verdunstung des vorher durch Aufkochen von den suspendirten Stoffen befreiten Fruchtsaftes aufser extractiven Materien 6,9 Salpeter, 8,3 schwefelsaures Kali und Chlorkalium, 2,8 eines Kalisalzes von einer der Aepfelsäure ähnlichen Säure und 7,0 eines Kalksalzes von derselben Säure. *Schn.*

Elayl syn. mit Kohlenwasserstoff im Maximum von Kohlegehalt oder ölbildendem Gas (s. Kohlenwasserstoff).

Elayl-Bromür, -Chlorür, -Jodür s. Kohlenwasserstoff.

Elaylverbindungen s. Kohlenwasserstoffgase.

Elecampin s. Inulin (Thoms. Chemie S. 660).

Electrum hat man die natürlich vorkommenden Legirungen aus Silber und Gold genannt. Boussingault hat zu zeigen gesucht, dass beide Metalle stets in stöchiometrischen Verhältnissen mit einander verbunden vorkommen; derselbe hat, nach seinen Analysen, eine Reihe von Verbindungen aufgestellt, in welcher 1 Atom Silber mit 2, 3, 5, 6, 8 und 12 Atomen Gold verbunden ist. Durch G. Rose's Untersuchungen, welche 24 Analysen von Electrum-Arten verschiedener Fundorte umfassen, geht es jedoch hervor, dass, wenn auch vielleicht einzelne der gedachten chemischen Verbindungen (nach festen Proportionen) existiren sollten, es doch zugleich ausgemacht ist, dass das Electrum in seinem Silbergehalte von ein paar Procenten bis etwa gegen 39 Procent in sehr kleinen Sprüngen variiren kann. Das Electrum kommt theils krystallisirt vor, theils in Blättchen, theils in Körnern. In den ersten beiden Formen ist es meist eingewachsen, in der letztern findet es sich im goldhaltigen Sande mancher Gegenden. Seine Farbe wechselt nach seinem Goldgehalte zwischen dem Messinggelben und Gelbweifsen. Fast niemals findet es sich ganz rein, sondern meist durch kleinere oder gröfsere Spuren von Kupfer und Eisen verunreinigt. Sein spec. Gew. variirt zwischen 12,6 und 14,7. Vorzügliche Fundorte desselben sind an verschiedenen Stellen Sibiriens, z. B. am Schlangenberge, zu Nischne-Tagilsk, Katharinenburg etc. ferner in Mexico, Columbien und Siebenbürgen. Auch zu Kongsberg in Norwegen ist es früher vorgekommen, und bestand dort, nach Klaproth's Analyse, aus 64 Gold und 36 Silber. *Th. S.*

Electuarium, Lattwerge, wird in der Pharmacie eine Arzneiform genannt, die weiche, breiähnliche Massen bildet und durch Zusammenmischen von pulverförmigen Arzneistoffen, gewöhnlich vegetabilischen, mit Zuckersyrup, Honig, Mufs u. drgl. bereitet wird. *Schn.*

Eleencephol, die Benennung der von Couërbe als eigenthümlichen flüssig fetten Bestandtheil des Gehirns beschriebenen, von Berzelius Cerebrol genannten Substanz. Nach neueren Versuchen von Fremy ist es indess nichts als ein Gemenge von Olein und Oleophosphorsäure (s. d. Art.). *V.*

Elektricität; elektrisch. Diese Namen bezeichnen zunächst nur eine Eigenschaft oder einen eigenthümlichen Zustand, welchen die Körper unter gewissen Bedingungen annehmen können, und der sich dadurch zu erkennen giebt, dass leichte oder doch leicht bewegliche Körpertheile angezogen, aber nach erfolgter Berührung gewöhnlich wieder abgestofsen werden. Bei einem gewissen Grade der

Stärke dieses Zustandes, springt von dem elektrischen Körper auf nahe liegende Gegenstände ein knisternder Funke über, der unter günstigen Umständen auch bei Tage sichtbar ist und da, wo er einen Theil des menschlichen Körpers trifft, momentan ein Gefühl von Stechen bewirkt.

Das am längsten bekannte und noch immer eins der gewöhnlichsten Mittel, einen Körper zu elektrisiren, d. h. denselben elektrisch zu machen, ist Reibung. Wird z. B. eine Stange von Siegellack oder ganz trocknem Glase mit trocknem Wollenzeuge oder mit Katzenpelz gerieben, so zieht sie leichte Dinge, wie Papierschnitzel oder kleine Stückchen von Flittergold mit solcher Heftigkeit an, dass ihr dieselben schon aus einiger Entfernung entgegenspringen. Zum Theile bleiben sie dann hängen, zum Theile werden sie sogleich wieder mit Gewalt abgestofsen. Besonders geeignet zur Anstellung dieses Versuchs ist eine kleine höchstens zwei Linien dicke Kugel von Hollundermark, die man an einem Seidenfaden frei aufgehängt hat. Sie wird bei Annäherung des elektrischen Körpers angezogen und sucht demselben nachzufolgen. Hat aber die Berührung wirklich stattgefunden, so scheint sie ihn zu fliehen und wird dadurch aus ihrer verticalen Lage abgelenkt. Die Erscheinung des Abstofsens nach vorhergegangner Berührung zeigt sich mit gröfserer Bestimmtheit, wenn man den elektrischen Körper angehaucht hatte, oder wenn man statt Glas oder Harz eine Metallplatte nimmt. Dieselbe muss jedoch an einer Handhabe von Schellack gehalten werden, während man sie z. B. durch Reiben mit, durch Erwärmen wohl ausgetrockneter Wolle oder mit trocknem Pelzwerk elektrisch macht, und so lange man sie in diesem Zustande erhalten will.

Der elektrische Zustand ist bei den meisten Körpern nur von geringer Beständigkeit; bei keinem haftet er unveränderlich. Sein Auftreten oder Verschwinden ist übrigens von keinem wahrnehmbaren Einflusse auf ihre sonstige Beschaffenheit begleitet.

Manche Körper, wie Schellack oder Siegellack, auch trocknes Glas werden nur an den geriebenen Stellen elektrisch. Berührt man das elektrisch gewordene Schellack mit dem Finger, so verliert sich der elektrische Zustand, jedoch nur an der Berührungstelle; eine Siegellack- oder Glasstange, die am einen Ende gerieben wird, kann daher ohne Nachtheil für ihre elektrische Beschaffenheit am andern Ende mit der Hand gehalten werden. Um das Harz in den gewöhnlichen Zustand zurückzuführen, muss man ein- oder einigemal mit dem Finger über seine ganze Oberfläche hinfahren.

Metalle verlieren die Elektricität weit leichter. Eine elektrische Metallplatte, gleichgültig an welcher Stelle mit dem Finger berührt, wird sogleich ganz unelektrisch. Es ist daher unmöglich Metalle zu elektrisiren, während man sie mit bloſsen Fingern hält. Eine Metallplatte an einem Stiele von Schellack, die man an irgend einer Stelle ihrer Oberfläche reibt, wird allenthalben elektrisch. Nähert man ihr einen andern noch unelektrischen Metallkörper, der aber ebenfalls mit einer Handhabe oder einem Fufse von Schellack versehen ist, bis zum Ueberschlagen des Funkens oder bis zur Berührung, so nimmt auch dieser Elektricität an, wiewohl nicht, ohne dass der erstere von der Kraft, womit er das Hollundermarkpendel anzog oder nach der Berührung abstiefs, eingebüfst hat.

Digitized by Google

Aehnlich wie auf die Metalle lässt sich der elektrische Zustand auch auf viele andere Körper übertragen; z. B. auf den menschlichen Körper, auf Wasser, feuchtes oder auch nur unvollkommen getrocknetes Holz, feuchte Erde u. s. w. Hat man eine Anzahl solcher Stoffe zu einem zusammenhängenden Systeme verbunden, so kann keiner von ihnen elektrisch werden, ohne dass nicht gleichzeitig alle übrigen dieselbe Beschaffenheit annehmen; Körper, welche fähig sind, an einem solchen Systeme Antheil zu nehmen, nennt man Leiter der Elektricität.

So oft ein Körper von seiner Elektricität anderen mittheilen muss, vermindert sich seine eigene elektrische Wirksamkeit, um so mehr, je gröfser der Umfang des Leiters, womit er in Verbindung gesetzt worden ist. Verbindet man daher einen elektrisirten Leiter mit dem Erdboden, d. h. mit einem Leiter von vergleichungsweise unendlich grofsem Umfange, so muss er seine ganze elektrische Wirksamkeit einbüfsen. Die Erde wird zuweilen der allgemeine Ableiter genannt. Ein mit ihr in leitendem Zusammenhange stehender Leiter kann begreiflich nicht elektrisch gemacht werden.

Wird eine elektrische Metallplatte auf eine Harzscheibe oder trockne Glasscheibe, Fläche auf Fläche gestellt, und dann wieder abgehoben, so bemerkt man gewöhnlich keine Mittheilung von Elektricität. Findet die Berührung nur an einzelnen Punkten Statt, hält man z. B. eine Ecke des Metalls wider die Harzscheibe, so findet Mittheilung Statt, aber nur auf die berührte Stelle. Hat man umgekehrt *das Harz* in den elektrischen Zustand gesetzt und nähert man demselben *die* noch nicht elektrische Metallplatte, so kann selbst im günstigsten Falle nur die an dem Berührungspunkte haftende Electricität auf das Metall übertragen werden, während an allen übrigen Stellen der Harzfläche die eigenthümliche Ursache der elektrischen Erscheinungen sich ungeschwächt erhält. Schellack und Glas sind also eben so untauglich, die Elektricität von anderen Körpern abzuleiten, wie die auf ihnen selbst vorhandene mitzutheilen. Aehnlich verhalten sich Schwefel, Seide, Wolle, Haare, scharf ausgetrocknetes Holz und andere Körper mehr. Man nennt sie Nichtleiter oder richtiger schlechte Leiter.

Auch die atmosphärische Luft gehört zu den Nichtleitern, wie schon daraus hervorgeht, weil ein Leiter, von trockner Luft rings umgeben, einige Zeit im elektrischen Zustande verharren kann. In feuchter Luft dagegen verlieren alle Körper, selbst die schlechten Leiter, sehr bald ihre elektrische Beschaffenheit. Der eigentliche Grund dieses Verhaltens ist indessen nicht sowohl darin zu suchen, weil die Luft durch Aufnahme von Wassergas leitender werde, sondern weil alle festen Körper, die einen mehr, die anderen weniger, die Eigenschaft besitzen, in feuchter Luft sich mit einer dünnen flüssigen Schicht zu bedecken, und dadurch sich in mehr oder weniger gute Leiter zu verwandeln. Holz zeigt diese Eigenschaft bekanntlich in sehr hohem, Glas und Seide in ziemlich bemerkbarem Grade. Diese Körper können daher in feuchter Luft die Elektricität nicht zurückhalten. Fette und Harze, vor allen das Schellack, besitzen nur geringe Fähigkeit, das Wasser aus der Luft anzuziehen, und halten daher die Elektricität besser zurück, als die meisten anderen Nichtleiter.

Ein Leiter, der nur von schlecht leitenden Stoffen umgeben ist, heifst isolirt. Isolirte Leiter können den ihnen ertheilten elektri-

Digitized by Google

schen Zustand einige Zeit beibehalten, wiewohl ihre eigene Masse dabei ganz ohne Einfluss ist. Diejenigen Nichtleiter, welche das Verschwinden des elektrischen Zustandes am meisten hindern, nennt man Isolatoren. Schellack ist der beste Isolator. Das Isolirungsvermögen des Glases und der Seide lässt sich dadurch verbessern, dass man sie mit Schellack oder Schellackfirniss überzieht. Um die Luft isolirender zu machen, muss sie mäfsig erwärmt und öfter gewechselt werden.

Den Ausdrücken: Leiter und Nichtleiter der Elektricität liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die elektrischen Erscheinungen von der Gegenwart eines eigenthümlichen, sehr feinen, flüchtigen und gewichtslosen Stoffes abhängig seyen, der die verschiedensten Grade der Dichtigkeit annehmen könne und dessen Theile ein mit ihrer Dichtigkeit zunehmende, schon auf die Entfernung wirksame, abstofsende Kraft gegen einander ausüben. Der Name Elektricität, ursprünglich nur eine Eigenschaft bezeichnend, ist auf diesen hypothetischen Stoff übertragen worden. Die Körper sind die Träger oder die Behälter der elektrischen Materie. Viele derselben vermag sie mit erstaunlicher Leichtigkeit zu durchdringen, während sie von anderen mehr und wieder von anderen fast ganz aufgehalten wird. Von allen ohne Ausnahme kann sie aufgenommen werden, jedoch ohne irgend wahrnehmbaren Einfluss auf deren sonstiges natürliches Verhalten.

Die Elektricität, zu Folge der wechselseitigen Abstofsung ihrer Theile, strebt sich nach allen Richtungen hin auszubreiten und geht daher auf alle Leiter über, welche ihr dargeboten werden, ähnlich wie eine elastische Flüssigkeit sich in einem System von Behältern, die durch Kanäle verbunden sind, ausbreitet.

Ist das in einem Körper befindliche elektrische Fluidum durch nicht leitende Umgebungen gehindert sich fortzubewegen, so äufsert sich die abstofsende Kraft als Druck gegen den Leitungs-Widerstand. Dieser Druck wird elektrische Spannung oder Tension genannt. Theile eines elektrischen Körpers, welche in der Richtung dieser Einwirkung beweglich sind, müssen sich, wenn die Spannung gröfser ist als der Widerstand ihres Gewichtes, von einander entfernen; denn die von schlechten Leitern umgebene Elektricität ist gleichsam zwischen undurchdringlichen Wänden eingeschlossen, sie kann sich daher nicht bewegen, ohne den Raum, an welchen sie gefesselt ist, mit fortzureifsen.

Man befestige zwei kleine Kugeln von Hollundermark mittelst Linnenfäden oder sehr feiner Metalldrähte dicht neben einander an einem isolirten Leiter, oder hänge dicht neben einer senkrechtstehenden Seitenfläche desselben einen zwei bis drei Zoll langen feinen Strohhalm, um eine feste Axe wie ein Pendel beweglich, auf. Sobald der Leiter elektrisch wird, entfernen sich die kleinen Pendel, welche gleichsam Bestandtheile desselben ausmachen, aus der lothrechten Lage, soweit, bis der Widerstand der Schwere mit der elektrischen Spannung im Gleichgewichte steht. Berührt man den Leiter mit einem andern, der ebenfalls isolirt ist, und vermindert dadurch die Dichte des vorhandenen elektrischen Fluidums, so vermindert sich auch der Ausschlag der Pendel. Sie kehren ganz in die Ruhelage zurück, wenn man den Leiter an irgend einer Stelle mit dem Finger berührt. Die Gröfse der Divergenz des Strohhalm-Pendels oder der beiden Hollundermark-

Pendel giebt also einen Anhalt zur Beurtheilung der Dichtigkeit der auf einem Körper angesammelten Elektricität.

Die elektrische Abstofsung nach erfolgter Berührung ist ebenfalls eine Spannungs-Wirkung. Man nähere einem metallischen mit Elektricität behafteten Leiter ein Hollundermark-Kügelchen, das an einem Seidenfaden aufgehängt ist. Es wird angezogen, sogleich aber mit Heftigkeit wieder abgestofsen. Das Hollundermark ist ein Leiter, es musste folglich in dem Augenblicke, da es das Metall berührte, elektrisch geworden seyn. Man entziehe ihm diese Elektricität durch Berührung mit dem Finger; es wird von Neuem angezogen, um nach der Berührung des elektrischen Körpers wieder abgestofsen zu werden. Wird das Hollundermark-Kügelchen zwischen zwei Metallscheiben aufgehängt, von welchen die eine isolirt und elektrisch ist, die andere in ableitender Verbindung zur Erde steht, so bewegt es sich abwechselnd und in rascher Folge bald nach der einen, bald nach der andern Seite und setzt diese Oscillationen so lange fort, bis es nach und nach alle Elektricität von der einen Scheibe auf die andere übergeführt und dadurch abgeleitet hat.

Eine kleine Kugel von Schellack, als Pendel aufgehängt, ist zur Anstellung dieser Versuche untauglich, weil dieses Harz die Elektricität eines andern Körpers weder leicht aufnimmt, noch auch willig ist, das einmal gewonnene wieder abzugeben. Umhüllt man aber das Schellack mit Goldschaum und giebt ihm dadurch eine leitende Oberfläche, so wird es ähnlich wie das Hollundermark von dem elektrischen Körper erst angezogen und dann abgestofsen. Es ist also gewiss, dass der elektrischen Abstofsung eine Mittheilung des elektrischen Zustandes stets vorangehen muss.

Leichte Körper, wie das Hollundermark-Kügelchen, hängen sich zuweilen an dem geriebenen Harze oder Glase an. Dieses findet aber niemals Statt, wenn die Elektricität des geriebenen Körpers auf den beweglichen Leiter leicht übertreten kann.

Die Abstofsung leichter, die Elektricität leitender Pendel, insbesondere die Divergenz zweier neben einander hängender Pendel, gewährt ein bequemes Hülfsmittel, elektrische Zustände zu erkennen und selbst zu messen. Den Hollundermark-Kügelchen sind aber zu diesem Zwecke dünne Stroh- oder Grashalme vorzuziehen. Einen noch höhern Grad von Empfindlichkeit erzielt man mit schmalen, zwei bis drei Zoll langen Goldblättchen, weil sie zu Folge ihres äufserst geringen Gewichtes der gegenseitigen Abstofsung nur wenig Widerstand entgegensetzen. Man vergleiche die Artikel Elektroskop und Elektrometer.

Stark gespannte Elektricität erkennt man schon an dem Ueberschlagen des Funkens auf irgend benachbarte Leiter. Dieses Phänomen tritt nämlich allemal ein, wenn die auf einem Körper angesammelte Elektricität eine so starke Spannung besitzt, dass der Leitungswiderstand der Luft nicht mehr grofs genug ist, ihrem Bestreben, sich nach einer gewissen Richtung fortzubewegen, z. B. auf einen nahe liegenden Körper überzutreten, das Gleichgewicht zu halten. Die Erfahrung lehrt, dass dieses Bestreben seine gröfste Stärke besitzt, wenn der genäherte Körper ein Leiter ist und mit der Erde in ableitender Verbindung steht. Von Schellack und Glas, so stark sie auch mit Elektricität beladen seyn mögen, entweichen durch den überspringenden Fun-

Digitized by Google

ken verhältnissmäfsig immer nur kleine Mengen, von den Stellen, welche dem genäherten Leiter zunächst liegen. Wird dagegen der mit der Erde leitend verbundene Körper, z. B. ein Knöchel der Hand, einem elektrischen Leiter bis zum Ueberschlagen des Funkens genähert, so verliert letzterer plötzlich fast alle Elektricität, womit er beladen war. Um recht deutliche und starke Funken zu erhalten, ist es daher nöthig, Leiter von grofsem Umfange in den elektrischen Zustand zu versetzen. Dies geschieht auf bequeme Weise mittelst grofser Cylinder oder Scheiben von Glas, die auf einem festen Gestelle um ihre Axen gedreht und dadurch an fest liegenden Lederkissen, deren Oberfläche gewöhnlich mit Zink-Zinnamalgam bedeckt ist, gerieben werden.

Der Glasfläche ist ein isolirter metallischer Leiter (der erste Conductor) so nahe wie möglich gerückt, wodurch während der Umdrehung fortdauernd ein Theil der Elektricität des Glases auf das Metall überströmt und von diesem nach Erforderniss auch auf andere Leiter übertragen werden kann. Vorrichtungen dieser Art, die einen sehr wesentlichen Theil des zum Studium der Elektricitätslehre erforderlichen Apparats ausmachen, nennt man Elektrisirmaschinen (Reibungs-Elektrisirmaschinen, siehe diesen Artikel).

Wenn man ein einfaches, isolirtes Pendel von Hollundermark durch Berührung mit dem ersten Conductor der Maschine elektrisirt hat, so wird es von diesem Conductor, so wie auch von dem geriebenen Glase abgestofsen; von einer geriebenen Siegellackstange dagegen wird es angezogen. Hatte man es durch Berührung mit dem geriebenen Harze oder einer geriebenen Metallplatte elektrisch gemacht, so wird es von dem Siegellack abgestofsen, aber von dem elektrischen Glase angezogen.

Noch im unelektrischen Zustande befindlich, wird das kleine Pendel von dem mit Pelz geriebenen Siegellack eben so gut, wie von dem mit Amalgam geriebenen Glase angezogen. Nähert man aber beide elektrische Körper gleichzeitig von derselben Seite, so hindert einer die Wirkung des andern oder hebt sie wohl ganz auf.

Andere Körper, so viele und so verschiedenartige man durch Reiben in den elektrischen Zustand versetzen mag, zeigen sich entweder dem Glase oder dem Harze ähnlich. Ein durch Berührung mit ihm selbst elektrisch gewordenes Pendel wird jeder abstofsen; wurde aber dem Pendel Elektricität schon zuvor mitgetheilt, so wird es von den einen angezogen, von den anderen abgestofsen werden.

In der Wirksamkeit verschiedener elektrisirter Körper zeigt sich also ein bestimmter Gegensatz, der die Nothwendigkeit herbeigeführt hat, zwei ihrem Wesen nach entgegengesetzte elektrische Zustände, einen positiven (+) und negativen (—) zu unterscheiden. Die erstere Bezeichnung gilt für alle dem des geriebenen Glases ähnliche, die zweite für alle dem des geriebenen Harzes ähnliche elektrische Zustände.

Der Gegensatz beider Zustände wird noch deutlicher in dem folgenden Versuche hervortreten. Man stelle zwei ganz gleiche Elektrometer mit Pendeln von Strohhalmen neben einander. Dem einen werde die Elektricität des Harzes mitgetheilt. Die Halme treten auseinander. Man füge von derselben Elektricität noch etwas hinzu; die Divergenz vermehrt sich und kann durch eine dritte Portion noch weiter vergröfsert werden. Dem zweiten Elektrometer ertheile man den elektrischen

Digitized by Google

Zustand des geriebenen Glases, so lange bis die Pendel in beiden Instrumenten gleich stark divergiren. Wird hierauf das eine Elektrometer dem andern so nahe gerückt, dass die auf beiden befestigten Metallplatten in Berührung kommen, so fallen die Pendel zusammen; zum Beweise, dass die vorher wirksamen Elektricitäten in demselben Augenblicke, in welchem sie in leitende Verbindung gelangen konnten, verschwunden sind. Hatte man beiden Instrumenten entweder nur den positiven oder nur den negativen elektrischen Zustand ertheilt, so bleiben sie bei der wechselseitigen Berührung elektrisch. Der positive und negative elektrische Zustand zernichten sich also beide wechselseitig, wenn beide zu gleicher Zeit und mit gleicher Stärke in Leitern von genau gleichem Umfange auftreten.

Wenn die auf zwei isolirten Leitern in gleicher absoluter Menge angehäufte Elektricität eine so starke Spannung besitzt, dass von einem zum andern schon vor der Berührung ein Funken überschlagen kann, so bezeichnet die Erscheinung desselben den Augenblick des Verschwindens beider elektrischer Zustände. Befand sich auf dem einen der beiden gleich grofsen Leiter mehr Elektricität, als auf dem andern, so bleibt sie nach der Entstehung des Funkens mit sichtbarer Spannung zurück.

Die in der gegenwärtigen Zeit am allgemeinsten verbreitete Vorstellung über die Ursache der entgegengesetzten elektrischen Zustände ist die Annahme von zweien elektrischen Flüssigkeiten, der positiven Elektricität ($+E$) und negativen Elektricität ($-E$), die, wenn auch, jede für sich betrachtet, ganz gleich in ihrem Verhalten, ihrem Wesen nach verschiedenartig sind. Sie besitzen die Eigenschaft, einander schon aus der Entfernung anzuziehen, und wirken dadurch dem Abstofsungsvermögen jeder einzelnen gegen sich selbst, entgegen. Hindert nichts den Uebertritt beider zu einander, so verbinden sie sich in einem bestimmten Verhältnisse und bilden dadurch einen für die Sinne völlig unwahrnehmbaren Gleichgewichtszustand. Ihre Verbindung hat den Namen neutrales Elektricum erhalten.

Die Theorie von zwei elektrischen Flüssigkeiten wird die dualistische oder auch die Symmer'sche Theorie genannt, weil sie zuerst von Symmer aufgestellt worden ist.

Nach einer andern ältern Hypothese, welche Franklin erdacht hat, giebt es nur eine elektrische Materie, deren Theile zwar einander abstofsen, aber von aller wägbaren Materie angezogen werden. Dieses Fluidum ist durch die ganze Natur verbreitet, und jeder Körper im natürlichen Zustande enthält eine seinem besonderen Anziehungsvermögen entsprechende Menge davon. Unter Umständen kann er aber auch mehr aufnehmen oder verlieren. Der positive elektrische Zustand bezeichnet einen Ueberfluss, der negative einen Mangel an der einem Körper zugehörigen natürlichen Elektricitätsmenge.

Die elektrischen Erscheinungen, oberflächlich besehen, lassen sich sowohl nach der einen wie nach der andern erklären.

Die Symmer'sche Theorie giebt aber von manchen Phänomenen eine ungezwungenere Erklärung als die Franklin'sche und bietet zudem eine brauchbare Grundlage für die Rechnung. Sie hat daher in der neuesten Zeit die Theorie von einem elektrischen Fluidum verdrängt.

Digitized by Google

Mehrere Physiker der Gegenwart glauben beide elektrischen Hypothesen verwerfen zu müssen, weil der elektrische Stoff getrennt von anderer Materie nicht darstellbar ist. Die Wissenschaft kann hiervon keinen Gewinn ziehen, so lange es nicht gelungen ist, die gegenwärtigen, wenn auch unvollkommenen Vorstellungen, durch wahrscheinlichere und umfassendere zu ersetzen. Denn ohne irgend eine Vorstellungsweise von dem Wesen der Elektricität, geeignet, die von ihr herrührenden Körperzustände zu erklären oder doch unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, würde man jedes Mittel entbehren, diese Verwicklung mannichfaltiger Erscheinungen zu entwirren.

Da die beiden elektrischen Principe, für sich betrachtet, sich ganz gleich verhalten und ihre Verschiedenheit nur dann sichtbar wird, wenn beide in Wechselwirkung treten, so kann die Art des elektrischen Zustandes eines Körpers nur aus der Vergleichung erkannt werden. Es soll z. B. die Elektricität des mit Wolle geriebenen Schwefels geprüft werden. Man ertheile dem Hollundermarkpendel im Voraus Elektricität von bekannter Art, z. B. $+ E$, so dass bei Annäherung des geriebenen Glases Abstofsung erfolgt; man wird finden, dass der Schwefel Anziehung bewirkt. Der Schwefel, durch Reiben mit Wolle wird also negativ elektrisch.

Ein empfindlicheres Mittel den elektrischen Zustand eines Körpers zu erforschen, besteht darin, dem Elektroskop mit zwei Pendeln im Voraus Elektricität von bekannter Art zu geben. Angenommen es erhielt $+ E$, und es zeigt sich ein entsprechender Ausschlag. Man nähere von oben den zu prüfenden Körper. Ist er gleichartig elektrisch, so vergröfsert sich die schon vorhandene Divergenz, weil das im Elektroskop enthaltene Fluidum von dem des elektrischen Körpers abgestofsen, sich nach den entferntesten Punkten seines leitenden Systems, nämlich nach den Pendeln zu begeben sucht und hier folglich stärker angehäuft wird. Ist er ungleichartig elektrisirt, so vermindert sich der Ausschlag, weil das im Elektroskop enthaltene Fluidum jetzt nach oben gezogen und dadurch aus dem Umfange der Pendel entfernt wird.

Wenn der von oben genäherte Körper im entgegengesetzten Sinne hinlänglich stark elektrisirt ist, so fallen bei einem gewissen Abstande desselben die Pendel ganz zusammen, gleich als wäre alle Elektricität fortgegangen. Entfernt man den elektrischen Körper, so kommt die ganze frühere Spannung wieder zum Vorschein. So lange der Körper nahe genug ist, um das Zusammensinken der Pendel vollständig bewirken zu können, kann das Fluidum des Elektroskops nicht abgeleitet werden. Dem Streben seiner Theile, sich nach beliebigen Richtungen fortzubewegen, ist also durch die Anziehung von aufsen ein Gegengewicht gesetzt.

Die Elektricität, wenn sie auf die beschriebene Weise durch Wirkung aus der Ferne ihre freie Beweglichkeit verloren hat, wird *gebundene Elektricität* genannt.

Dieser Zustand des Gleichgewichtes zwischen Attractionskraft und Repulsionskraft der Elektricität, unterscheidet sich von dem aus der Verbindung beider Principe hervorgehenden Gleichgewichtszustande wesentlich dadurch, dass er sogleich gestört wird, wenn man beide ungleichnamig elektrisirte Körper von einander entfernt, und dass, um das eine Fluidum vollständig zu binden, das andere im Ueberschusse

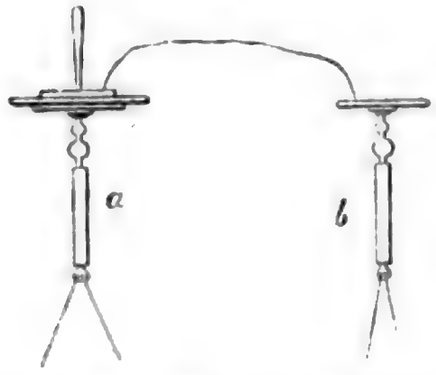
Digitized by Google

vorhanden seyn muss. Auch haben die Theile der gebundenen Elektricität das Vermögen, einander abzustofsen nicht verloren; nur kann es sich in keiner Weise äufsern, wodurch Richtung und Stärke der gegenseitigen Anziehung geändert werden müsste. Man bringe den anziehenden elektrischen Körper unter das Elektroskop, so dass die darin enthaltene Elektricität herabgezogen und folglich in den Pendeln angehäuft und gebunden wird, so werden diese nicht zusammenfallen.

Die elektrische Bindung ist wechselseitig, d. h. weder von dem einen noch von dem andern der beiden einander gegenüberstehenden, entgegengesetzt elektrischen Körper kann durch einseitige Berührung mit dem Finger alle Elektricität abgeleitet werden. Sind beide Körper Leiter, so lässt sich durch abwechselnde Berührung bald des einen, bald des andern, allmälig alle Elektricität entfernen. Denn da die vollständige Bindung des einen Fluidums ein mit dem Abstande zunehmendes Uebergewicht von anziehender Kraft auf der andern Seite erfordert, so muss sich stets auf der einen oder andern freie, d. h. ableitbare Elektricität vorfinden. Dieser frei bewegliche Theil ist um so beträchtlicher, je weiter beide Körper von einander abstehen.

Man stelle zwei Elektroskope *a* und *b* (Fig. 61.) von gleicher Einrichtung neben einander. Dem einen ertheile man $+E$, dem andern $-E$ in geringerer Menge. Auf die Platte von *a* lege man eine dünne Harzscheibe, auf diese eine zweite Metallplatte und verbinde sie mit der Platte von *b* mittelst eines isolirten Metalldrahts. War der elektrische Ueberschuss in *a* grofs genug, so werden die Strohhalme von *b* zusammenfallen, aber gleichzeitig wird auch die Divergenz in *a* sich vermindern. Berührt man die Platte *a* mit dem Finger, so verschwindet ihre freie Elektricität, dagegen treten die Pendel von *b* wieder auseinander. Entfernt man endlich die auf der Harzscheibe liegende Metallplatte, so bildet sich auch im Elektroskope *a* wieder ein Ausschlag, nur geringer als im Anfange.

Fig. 61.



Man bemerkt, dass die Pendel des Elektroskops, auch wenn dieses ganz frei von Elektricität war, bei der Annäherung eines elektrischen Körpers auseinander gehen. Die Elektricität, deren Gegenwart in den Pendeln hierdurch angezeigt wird, konnte nicht mitgetheilt seyn, denn die Divergenz tritt ein, lange bevor ein Funke überspringen konnte, auch verschwindet sie in trockner Luft spurlos, so wie der elektrische Körper wieder entfernt wird. Nähert man denselben von oben, so erweist sich jene in den Pendeln wirksame Elektricität als die gleichnamige. Sie fliefst ab und die Strohhalme fallen zusammen, wenn das Elektroskop ableitend berührt wird. Aber nicht alle Elektricität konnte hierdurch abgeleitet werden; denn entfernt man den elektrischen Körper, nachdem die Verbindung mit der Erde wieder unterbrochen ist, so entsteht ein neuer Ausschlag, doch jetzt durch Elektricität entgegengesetzter Art bewirkt. Durch die Annäherung des elektrischen Körpers muss also gleichnamige elektrische Flüssigkeit zurückgedrängt, ungleichnamige angezogen und gebunden worden seyn.

Da nun vorher weder die eine noch die andere im leitenden Systeme des Elektroskops bemerkbar war, so müssen sich beide in ihrer

Digitized by Google

Verbindung als neutrales Elektricum vorgefunden haben, und weiter folgt, dass diese Verbindung durch die Wirksamkeit der freien Elektricität schon aus der Entfernung getrennt werden kann. In der That entspricht auch das quantitative Verhältniss beider entwickelten Elektricitäten dieser Vorstellung.

Man verbinde zwei ganz gleiche Elektrometer mittelst eines ziemlich langen und isolirten Drahtes zu einem einzigen leitenden Systeme und nähere nur dem einen Elektrometer einen mit freier, z. B. positiver Electricität behafteten Körper; sogleich werden beide das Daseyn freier Elektricität anzeigen. Man hebe ihre Verbindung auf und entferne dann den elektrischen Körper. Beide Instrumente erscheinen nunmehr mit gleichen Mengen Elektricität behaftet. Aber dasjenige, dem der elektrische Körper zunächst stand, ist negativ, das entferntere positiv oder gleichartig elektrisirt. Stellt man ihre Verbindung von Neuem her, so fallen die Pendel zusammen.

Man kann sich leicht überzeugen, dass jeder Leiter der Elektricität im gewöhnlichen Zustande beide Fluida im Gleichgewichtsverhältnisse enthält. Freie Elektricität, wo sie sich vorfindet, zersetzt je nach ihrer Menge und der Gröfse des Abstandes einen mehr oder weniger grofsen Theil des in den Leitern der Umgebung enthaltenen neutralen Elektricums. Ungleichnamiges Fluidum wird angezogen und gebunden, eine verhältnissmäfsige Menge des gleichartigen abgestofsen, und wenn es die leitende Verbindung gestattet, in die Erde getrieben. Die hierdurch bewirkte Störung des natürlichen Gleichgewichtszustandes nennt man elektrische Vertheilung.

Die vertheilende Kraft mindert sich bei zunehmender Entfernung. Die Grenzen, bis zu welchen hin ein elektrischer Körper noch einen wahrnehmbaren vertheilenden Einfluss äufsert, nennt man seinen Wirkungskreis oder auch seine elektrische Atmosphäre.

Erst durch die Kenntniss des Gesetzes der Vertheilung wird man in den Stand gesetzt, von einer elektrischen Erscheinung, die unter allen zuerst auffällt, nämlich der Anziehung leichter unelektrischer Körpertheile, genügende Rechenschaft zu geben; denn wohlbekannte Thatsachen stehen mit der Annahme, dass die wägbare Materie von der elektrischen Materie angezogen werden könne, im Widerspruch.

Die Erklärung hat aber keine Schwierigkeit mehr, nachdem man weifs, dass jeder Leiter in der Umgebung eines elektrischen Körpers durch die vertheilende Kraft mit ungleichnamiger Elektricität behaftet wird. In der That werden, unter übrigens gleichen Umständen, solche Stoffe am stärksten angezogen, bei welchen das gleichartige Fluidum am weitesten zurückgedrängt werden konnte. So bemerkt man, dass das an einem Seidenfaden hängende Hollundermark-Kügelchen nach erfolgter Berührung weit stärker abgestofsen wird, als es vorher angezogen wurde, weil seine Elektricitäten durch die vertheilende Kraft nur um einen geringen Abstand (den Durchmesser der kleinen Kugel) von einander getrennt werden konnten, folglich die Anziehung und Abstofsung in der Stärke nur wenig verschieden sind. Berührt man das Kügelchen in der Nähe des elektrischen Körpers mit dem Finger und leitet man dadurch die vertheilte gleichartige Elektricität ab, so findet augenblicklich eine sehr starke Anziehung Statt. Aus demselben Grunde wird Hollundermark, an einem die Elektricität leitenden Lin-

Digitized by Google

nenfaden aufgehängt, weit stärker angezogen, als wenn es an einem Seidenfaden befestigt ist.

Je schlechter ein Körper leitet, um so weniger leicht können die in ihm natürlich vorhandenen Elektricitäten getrennt werden. Eine Schellackkugel, pendelartig aufgehängt, bleibt daher innerhalb des Wirkungskreises einer nicht sehr intensiven elektrischen Kraft ganz unbeweglich. Hat man aber den kleinen Körper zuvor elektrisch gemacht, oder umgiebt man denselben mit Goldschaum, so folgt er dem elektrischen Einflusse.

Ist der anziehende Körper gleich wie der angezogene ein Leiter, so vereinigt sich die angezogene Elektricität im Augenblicke der Berührung mit einem entsprechenden Theile ihres Gegensatzes; beide Körper, hierdurch gleichartig elektrisch geworden, müssen sich daher abstofsen. Nichtleiter gestatten den Uebergang ihrer Elektricität zu der ungleichartigen der angezogenen Körpertheile nur schwierig; die Abstofsung erfolgt daher oft langsamer, zuweilen gar nicht.

Dem Uebersprungen des Funkens auf nicht elektrische Körper geht stets eine elektrische Vertheilung vorher. Sein Uebergang ist also in diesem wie in dem früher betrachteten Falle zweier entgegengesetzt geladenen Leiter, ein sichtbares Resultat der gewaltsamen Vereinigung beider elektrischer Stoffe durch eine trennende Luftschicht. Hiermit übereinstimmend ist die bekannte Erfahrung, dass Nichtleiter nur einer sehr stark gespannten Elektricität gegenüber, und selbst dann nur schwierig den Funken aufnehmen, und dass derselbe unter übrigens gleichen Umständen um so leichter übergeht, je vollkommner und gröfser der Leiter ist, den man dem Einflusse eines elektrischen Körpers aussetzt. Ein kleiner, isolirter Leiter erhält weit schwächere Funken, weil die gleichartige Elektricität in demselben nicht weit genug zurückgedrängt werden kann, um ihre Einwirkung auf die ungleichartige, von der sie getrennt wurde, ganz zu verlieren. Es ist übrigens einleuchtend, dass nach der Entwickelung des Funkens in dem einen Leiter eben so viel Elektricität und von derselben Art frei geworden seyn muss, als in dem andern in den Gleichgewichtszustand versetzt wurde.

Auf dem Gesetze der Vertheilung beruhen mehrere theils für das Studium der Elektricität, theils für die Anwendung derselben sehr werthvolle Geräthschaften; unter welchen insbesondere hervorzuheben: der Condensator, das Elektrophor, die Franklin'sche Tafel, die Leydener Flasche und elektrische Batterie. (Man vergleiche diese Artikel.)

Gesetze der elektrischen Anziehung und Abstofsung.

Die geringe Beständigkeit elektrischer Zustände, insbesondere die Schnelligkeit, womit freie Elektricität von guten Leitern, auch bei der zweckmäfsigsten Isolirung entweicht, macht eine scharfe Messung der Gröfse elektrischer Einwirkungen zu einer höchst schwierigen bis jetzt nur unvollkommen gelösten Aufgabe. Was hierüber bekannt ist, reicht gleichwohl aus, um über die Gesetze, nach welchen die Wirksamkeit der freien Elektricität sich richtet, keinen Zweifel zu gestatten. So hat man gefunden:

1) Die Stärke der Abstofsung gleichartiger, so wie die der Anziehung ungleichartiger elektrischer Kräfte, steht im verkehrten Verhältniss des Quadrates der Entfernung ihrer Angriffspunkte.

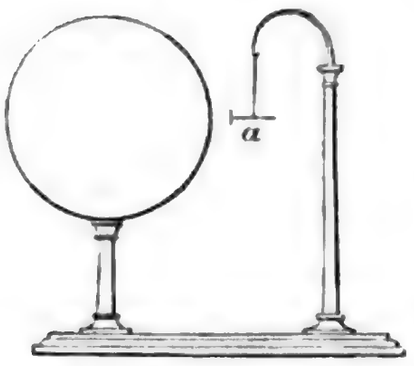
Digitized by Google

2) Die Wirkungen eines elektrischen Körpers, Abstofsung, Anziehung und vertheilende Kraft, sind den Elektricitätsmengen proportional, womit er behaftet ist.

3) Die Stärke der wechselseitigen Anziehungen oder Abstofsungen zweier mit Elektricität behafteten Körper stehen bei unverändertem Abstande im zusammengesetzten Verhältnisse der auf beiden Körpern vorhandenen Elektricitätsmengen.

Das einfachste und doch zugleich eins der genauesten elektrischen Messwerkzeuge ist die elektrische Nadel. Sie besteht aus einem sehr dünnen 1—1½ Zoll langen Stäbchen von Schellack *a* (Fig. 62.), das an einem einzigen Coconfaden waagerecht aufgehängt ist und am einen Ende ein sehr leichtes, kreisrundes Metallblättchen oder eine kleine Scheibe von Goldpapier trägt. Wenn man diesem Scheibchen Elektricität mittheilt, so wird es von anderen elektrischen Körpern, je nachdem sie mit dem gleichnamigen oder ungleichnamigen Fluidum behaftet sind, abgestofsen oder angezogen. Die Nadel aus ihrer Ruhelage gebracht, beginnt daher wie ein Pendel zu schwingen. Aus der Zeit, welche zur Vollendung einer gewissen Anzahl Schwingungen nöthig ist, lässt sich dann die Stärke der Einwirkung berechnen. Wegen der Kleinheit und Dünne des Scheibchens kann man seinen Mittelpunkt als gemeinschaftlichen Angriffspunkt der in ihm thätigen elektrischen Kräfte ansehen.

Fig. 62.



Vermittelst dieser Vorrichtung hat zuerst Coulomb die Richtigkeit der obigen Gesetze, welche man übrigens, wiewohl nur aus theoretischen Gründen, schon vorher nicht bezweifelte, experimentell bestätigt. Er stellte eine isolirte Kugel von Messingblech oder auch von Pappe mit Metallpapier überzogen, so der Nadel gegenüber, dass, wenn diese in ihrer Ruhelage war, die gerade Linie, welche ihren Aufhängepunkt mit dem Mittelpunkte der Scheibe verband, zugleich durch den Mittelpunkt der Kugel ging. Die letztere hielt 12 Zoll im Durchmesser, ihr isolirender Fufs war auf einem in Zolle getheilten Brette in gerader Linie verrückbar, wodurch es möglich wurde, ihren Abstand von der Nadel beliebig zu verändern.

Der Kugel wurde Elektricität von der einen Art, der kleinen Scheibe von der andern Art mitgetheilt. Die Menge, welche die letztere erhielt, musste aber wenigstens eben so viel betragen, als durch Vertheilung möglicher Weise in ihr ausgeschieden werden konnte. Um diesen Zweck sicher zu erreichen, rückt man die elektrische Kugel etwas näher zu dem Pendel hin, als sie später, während der Beobachtungen stehen soll, und berührt das Scheibchen einen Augenblick mit einem Leiter. Die Kugel wurde dann in thunlichst kurzer Zeit in verschiedene Abstände zu der Nadel gebracht, und in jeder dieser Stellungen die für eine gewisse Anzahl Schwingungen erforderliche Zeit gemessen.

Bei einer Versuchsreihe z. B. fand Coulomb, dass wenn die Entfernung des Mittelpunktes der Kugel vom Mittelpunkte der Scheibe von anfänglich 9 Zoll auf 18 und 24 Zoll vergröfsert wurde, die zu je 15 Schwingungen erforderlichen Zeiten, 20 Secunden, 41 und 60

Secunden betrugen. Die Quadrate dieser Zeiten, die Zahlen 400, 1681 und 3600 verhalten sich fast wie 1 : 4 : 9. Die Intensitäten der Anziehung, welche nach den bekannten Gesetzen der Pendelschwingungen, den Quadratzahlen der Schwingungszeiten umgekehrt proportional sind, waren daher (die beim ersten Versuche der Einheit gleich gesetzt) $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{9}$. Diesen Kräften müssen nun, wenn anders die elektrischen Anziehungen bei zunehmender Entfernung in quadratischem Verhältnisse abnehmen, Abstände zugehören, die sich wie 1 : 2 : 3 verhalten.

Es ist eine natürliche Folge der regelmäfsigen Gestalt eines kugelförmigen Körpers, dass die demselben ertheilte Elektricität sich ringsum auf ganz gleichförmige Weise ausbreiten muss; d. h. an solchen Stellen der Kugel, die in gleichem Abstande vom Mittelpunkte liegen, herrschen ganz gleiche elektrische Kräfte. Wenn nun die Anziehung derselben bei zunehmender Entfernung nach demselben Gesetze abnimmt wie die Schwere, so muss der Kugelmittelpunkt als gemeinschaftlicher Angriffspunkt aller dieser Kräfte betrachtet werden dürfen; ganz aus demselben Grunde, warum man sich alle schweren Theile der Erde, zur Berechnung der Gröfse ihrer Wirksamkeit, im Mittelpunkte der Erde vereinigt denken kann.

Nun war der Abstand des Mittelpunktes der Scheibe von dem der Kugel bei dem ersten Versuche 9 Zoll; beim zweiten sollte er hiernach $2 \cdot 9 = 18$ Zoll, beim dritten $3 \cdot 9 = 27$ Zoll betragen. Nur beim dritten Versuche zeigte sich eine merkliche Verschiedenheit. Die Nadel durfte, um 15 Schwingungen in 60 Secunden zu machen, nur 24 Zoll entfernt seyn. Allein dieser dritte Versuch war der zuletzt angestellte; bis dahin war bereits ein Theil der Elektricität fortgegangen. In der That würde z. B. eine Wiederholung des ersten Versuches nach Beendigung des dritten nicht mehr dasselbe Resultat liefern als anfänglich; bei 9 Zoll Abstand würden 15 Schwingungen mehr als 20 Secunden Zeit erfordern.

Die Schnelligkeit der Schwingungen hängt also nicht blofs von der Gröfse des Abstandes ab, sondern auch von der Stärke der Ladung beider einander gegenüberstehender elektrischer Körper. Um zu erfahren, wie viel jeder dazu beiträgt, berühre man die elektrische Kugel, ohne ihren Abstand vom Pendel zu ändern, mit einer andern nicht elektrischen, von durchaus gleicher Gröfse und Beschaffenheit, und ebenfalls isolirt. Es ist klar, dass beide sich in die vorhandene Elektricitätsmenge theilen werden. Hatte nun die Nadel die Zahl von 15 Schwingungen vorher in 20 Secunden vollendet, so wird sie jetzt 28,5 Secunden dazu bedürfen. Die Intensitäten der Einwirkung in beiden Fällen verhalten sich also umgekehrt wie $(20)^2 : (28{,}5)^2 = 400 : 812$; d. h. wie 2 : 1.

Entzieht man der kleinen Scheibe die Hälfte ihrer Elektricität, indem man sie einen Augenblick mit einer andern von ganz gleicher Beschaffenheit, die ebenfalls in der Mitte an einem Schellackstäbchen befestigt ist, in Berührung bringt, so findet man, unter Voraussetzung, dass die Kugel von ihrem anfänglichen Vorrathe nichts verloren hatte, dass sich die Stärke der wechselseitigen Einwirkung, wie vorher um die Hälfte vermindert hat.

Zur Gesammtstärke der wechselseitigen Anziehung zweier ungleichnamig elektrischen Körper betheiligen sich also beide in ganz gleicher

Weise, jeder nämlich im geraden Verhältnisse zur Elektricitätsmenge, womit er beladen ist. Bezeichnet man mit s und s' die absoluten Mengen von Elektricität zweier Körper, mit d die Entfernung der Mittelpunkte ihrer Wirksamkeit, so ist die Stärke dieser Wirksamkeit dem Ausdrucke $\frac{s\,s'}{d^2}$ proportional zu setzen.

Aus den Schwingungen der kleinen Nadel lässt sich auf ähnliche Weise die Folgerung ziehen, dass die Abstofsung gleichnamiger Elektricitäten dem Ausdrucke $\frac{s\,s'}{d^2}$ proportional ist. Zu dem Ende muss das Scheibchen in der Ruhelage von der Kugel abgewendet seyn; man ertheilt letzterer Elektricität von gewisser Art und giebt dann dem Scheibchen, indem man es einen Augenblick mit der Kugel in leitende Verbindung setzt, dieselbe elektrische Beschaffenheit.

Zur experimentellen Begründung der Gesetze der elektrischen Einwirkungen hat Coulomb mit gleichem Erfolge auch seine Drehwaage benutzt; worüber man das Ausführlichere nachlesen kann in Biot, Traité de phys. II. 224 (zur Vergleichung siehe Elektrometer.)

Gleichgewichtsgesetze der freien Elektricität.

Wenn man einem isolirten Leiter Elektricität, sey es auch unmittelbar nur an einer einzigen Stelle, entzieht oder mittheilt, so vermindert oder vermehrt sich gleichwohl an jeder Stelle seiner Oberfläche die Dichte der darauf verbreiteten elektrischen Flüssigkeit und zwar überall auf proportionale Weise. Ist z. B. überhaupt die Hälfte des verhandenen Fluidums fortgegangen, so hat sich die Dichte desselben an jeder Stelle um die Hälfte vermindert.

Jedes elektrische Theilchen, womit der Leiter behaftet ist, wirkt abstofsend auf die gleichnamig elektrischen Theile in seiner Umgebung, während es ungleichnamiges Fluidum anzuziehen und sich damit zu verbinden strebt, beides mit einer Stärke, welche zu dem Quadrate des Abstandes proportional ist. Auf einen beliebig gewählten Punkt eines elektrisirten Leiters wirkt folglich eine vertheilende Kraft, deren Stärke gleich ist der Resultanten der Einwirkungen aller auf diesem Körper verbreiteten elektrischen Kräfte. Die Bedingung des Gleichgewichtes erfordert demnach, dass in jedem Punkte desselben gerade so viel von dem gleichnamigen Fluidum angehäuft sey, als durch die von allen anderen Punkten her einwirkenden vertheilenden Kräfte hätte ausgeschieden werden können. Ist an irgend einer Stelle bereits mehr vorhanden, so verbreitet sich dieser Ueberfluss über andere Theile des Leiters; ist weniger da, so findet Zufluss Statt, dergestalt, dass nach eingetretenem Ruhezustande sich freie Elektricität nur von einer Art vorfinden kann, und zwar an jedem Punkte in solcher Menge, als der Resultanten der Einwirkungen aller übrigen vorhandenen elektrischen Theile auf diesen Punkt entspricht. Jede Zunahme oder Abnahme der elektrischen Dichtigkeit muss daher gleichmäfsig an allen Stellen des Leiters eintreten.

Leiter von gleicher äufserer Gestalt und Gröfse besitzen gleiche Capacität für die Elektricität, mögen sie übrigens aus gleichem oder aus verschiedenem Stoffe bestehen, mag der innere Raum bei dem ei-

nen mit leitendem Stoffe, bei dem andern mit nichtleitendem ausgefüllt oder auch ganz leer seyn. Berührt man z. B. eine mit Elektricität behaftete Kugel von Messingblech, mit einer andern von Glas oder Holz, die mit Metallpapier überzogen ist, aber denselben Durchmesser wie die erstere besitzt, so verliert diese gerade die Hälfte ihrer Elektricität. Man muss hieraus schliefsen, dass freie Elektricität im Ruhezustande sich nur auf der Oberfläche der Leiter aufhalten kann, und dass die wägbare Materie der Körper auf die freie Elektricität, welche sie enthalten, keine anziehende Kraft, noch irgend sonst eine Wirksamkeit äufsert.

Auch andere Erfahrungen beweisen die Abwesenheit freier Elektricität im Innern der Leiter. Eine Messingkugel von 3—4 Zoll Durchmesser, isolirt und mit Elektricität behaftet, so dass sie eine deutliche Wirkung auf das Elektroskop hervorbringt, umgebe man mit zwei hohlen Halbkugeln von etwas gröfserem Durchmesser, die an isolirenden Stielen gefasst werden und, zusammengestofsen, die Kugel ganz umschliefsen; setze die innere mit der äufsern Kugel einen Augenblick in Berührung und entferne dann die Halbkugeln bei sorgfältiger Vermeidung jeder weitern Verbindung mit dem eingeschlossenen Leiter. Letzterer verliert dadurch den elektrischen Zustand so vollständig, wie wenn er mit dem allgemeinen Ableiter in Verbindung gestanden hätte; das ihm entzogene Fluidum findet sich jedoch auf der leitenden Hülle wieder, womit man ihn umgeben hatte. — Hat man in der innern Höhlung eines isolirten Leiters ein Strohhalmen-Elektroskop eingeschlossen, doch so dass es mit der übrigen leitenden Masse in unmittelbarer Verbindung bleibt, so zeigt auch die stärkste elektrische Ladung keine Einwirkung darauf. Wird das Elektroskop, bereits im elektrischen Zustande durch eine passende Oeffnung eingesenkt, so fallen die Pendel in dem Augenblicke zusammen, da die leitende Verbindung mit der Oberfläche des Körpers vermittelt wird.

Freie Elektricität im Innern eines Leiters erfährt eine Abstofsung von allen Seiten her. Gesetzt nun, diese Einwirkungen halten einander in Beziehung auf irgend einen Punkt *a* im Innern nicht das Gleichgewicht (oder ihre Resultirende ist nicht Null), so kann auch die in *a* etwa befindliche freie elektrische Flüssigkeit nicht in Ruhe bleiben. Ist der Punkt von jeder Richtung her einer gleich starken elektrischen Einwirkung unterworfen, so kann die in demselben vorhandene Elektricität wegen der wechselseitigen Abstofsung ihrer Theile gleichfalls nicht zur Ruhe kommen, ihre Fortbewegung müsste denn durch Leitungswiderstände verhindert werden. Besteht ein leitender Zusammenhang mit der Oberfläche, so muss sich alle auf die inneren Theile übertragene Elektricität dorthin zusammenziehen. Jeder Punkt im Innern befindet sich daher nach hergestelltem Gleichgewichte im natürlichen elektrischen Zustande, so grofs immerhin die an der Oberfläche angehäufte Menge elektrischer Flüssigkeit seyn mag. Selbst an der Oberfläche der Leiter würde dieses flüchtige Princip nicht verweilen können, würde es nicht durch den Leitungswiderstand der Luft zurückgehalten. Bei abnehmender Luftdichtigkeit vermindert sich die Summe widerstehender Theilchen. In verdünnter Luft haftet daher die Elektricität viel weniger leicht an der Oberfläche leitender Stoffe, und der leere Raum verhält sich ganz wie ein Leiter. Z. B. eine unter der

Digitized by Google

Luftpumpe isolirte Kugel von Messingblech verliert die ihr mitgetheilte Elektricität, so wie man die sie umgebende Luft entfernt.

Die Abstofsungen, welche ein beliebig gewähltes Theilchen an der Oberfläche eines Körpers von allen übrigen über denselben Körper verbreiteten elektrischen Theilen erfährt, da sie nicht alle in gleicher Richtung einwirken können, heben sich theilweise auf, theilweise ergänzen sie sich zu einer gemeinschaftlichen Wirkung, winkelrecht gegen die Oberfläche, an derjenigen Stelle, an welcher das betrachtete Theilchen seinen Sitz hat. Gelangen mehrere elektrische Theilchen an diese Stelle, so ist die resultirende Abstofsung ihrer Summe, d. h. der elektrischen Dichtigkeit an dem betreffenden Punkte proportional. Aber gleichzeitig mit der zunehmenden Dichte an einem Punkte der Oberfläche vergröfsert sich auf proportionale Weise die Abstofsung gegen jedes einzelne Theilchen an dieser Stelle, weil vermehrte Anhäufung der freien Elektricität an einem einzigen Punkte eines Leiters eine Dichtigkeitszunahme der ganzen über die Oberfläche desselben verbreiteten Elektricitätsmenge voraussetzt.

Der Druck der ruhenden Elektricität gegen sich selbst und ihre nicht leitende Umgebung, oder die Kraft, welche elektrische Spannung (Tension) genannt wird, ist also an jeder Stelle eines Leiters dem Quadrate der daselbst herrschenden elektrischen Dichtigkeit proportional.

Zwei isolirte Leiter in Berührung bilden ein einziges leitendes System. Aus jeder Dichtigkeitsveränderung der Elektricität auf der Oberfläche des einen, ist man daher berechtigt, auf eine proportionale Veränderung auf der Oberfläche des andern einen Schluss zu ziehen. Z. B. auf das Elektrometer werden durch jede unmittelbare Berührung mit einem elektrischen Körper Elektricitätsmengen übertragen, die den auf dem Körper selbst enthaltenen Mengen proportional sind.

Ist der eine Leiter im Vergleiche zu dem andern sehr klein, z. B. ein Scheibchen von Metallblech von höchstens 5 — 7 Linien Durchmesser, und bedeckt man damit irgend eine Stelle der Oberfläche des grofsen Körpers, so ist die davon aufgenommene Elektricitätsmenge, nicht nur im Allgemeinen der ganzen vorhandenen Elektricität, sondern (wenigstens annähernd) auch der Dichtigkeit an der Berührungsstelle proportional, d. h. wenn an verschiedenen Stellen der Oberfläche des grofsen Körpers die Dichtigkeit ungleich ist, so werden dem Scheibchen verhältnissmäfsig verschiedene Elektricitätsmengen mitgetheilt. Ein solches Scheibchen, mittelst eines langen und dünnen Stäbchens von reinem Schellack isolirt, kann daher als Hülfsmittel gelten, die Dichte der Elektricität an verschiedenen Punkten der Oberfläche eines Leiters zu prüfen. Diese kleine Vorrichtung hat von Coulomb den Namen Prüfungsscheibe erhalten.

Die Art, wie sich freie Elektricität auf einem isolirten und von äufseren Einflüssen entfernt stehenden Leiter vertheilt, hängt ganz von der Gestalt seiner Oberfläche ab. Eine gleichförmige Vertheilung findet man mittelst des Prüfungsscheibchens nur an der Kugeloberfläche Auf anders gestalteten Körpern häuft sich die Elektricität, womit sie beladen werden, an verschiedenen Stellen ungleich dicht an. Sind z. B. zwei Kugeln in Berührung, so zeigt sich in der Nähe der Berührungsstelle auf beiden die geringste Dichtigkeit, die gröfste aber an den entgegengesetzten Punkten. Sind beide von ungleicher Gröfse und

vergleicht man mittelst der Prüfungsscheibe ähnlich gelegene Stellen derselben, so findet man immer auf der kleineren die gröfsere elektrische Anhäufung. Je kleiner eine Kugel verhältnissmäfsig zur andern ist, um so mehr wächst das Verhältniss der elektrischen Dichtigkeit für ähnlich liegende Punkte, ohne jedoch den Werth 2 erreichen zu können. Indem man aber mehrere Kugeln an einander reiht, von denen die folgende immer kleiner wird als die vorhergehende, hat man es in der Gewalt, die auf der kleinsten angesammelte Elektricität zu jedem beliebigen Grade zu verdichten und dadurch ihre Spannung, die dem Quadrate der Dichtigkeit proportional ist, sogar bis zur Grenze des Widerstandes der Luft zu erhöhen. Auf dünnen kreisförmigen Platten nimmt die Dichte von der Mitte nach dem Rande hin, erst sehr allmälig, in der Nähe des Randes aber plötzlich sehr stark zu, und erreicht am Rande selbst ihren gröfsten Werth. Z. B. auf einer kreisrunden Messingplatte von 10 Zoll Durchmesser fand Coulomb, die Dichtigkeit in der Mitte als Einheit genommen: 3 Zoll vom Rande 1,005; 2 Zoll vom Rande 1,17; 1 Zoll vom Rande 1,52; ½ Zoll vom Rande 2,07 und am Rande selbst 2,9. Als er seine Prüfungsscheibe nach und nach auf verschiedene Punkte eines langen, dünnen Metallstreifens setzte und jedesmal den ihr mitgetheilten elektrischen Zustand prüfte, hatte sie dicht am Ende noch einmal so viel Elektricität aufgenommen als in der Mitte; in der ganzen übrigen Länge aber bis zu 1 Zoll Abstand vom Ende überall beiläufig eine gleiche Menge. Da die Prüfungsscheibe über das Ende des Streifens hinausgeschoben, bis nur noch ihr äufserster Rand damit in Berührung blieb, bildete gleichsam eine Verlängerung beider Flächen des Streifens, daher sie in dieser Lage viermal so viel Elektricität aufnahm als in der Mitte. Auch auf der Oberfläche prismatischer und cylindrisch gestalteter Leiter bemerkt man die stärkste elektrische Anhäufung immer nahe an den Enden; aufserdem zeigt sich an jeder Kante und Ecke eine gröfsere Anhäufung als in einiger Entfernung davon. Auf der Oberfläche kegelförmiger oder nach einer Seite zugespitzter Leiter vermehrt sich die Dichtigkeit der Elektricität nach dem Scheitel des Kegels hin. In diesem äufsersten Puukte selbst erreicht die Resultante der über die conische Oberfläche verbreiteten elektrischen Kräfte ihren gröfsten Werth. Wird daher an irgend einer Stelle der Oberfläche eines Leiters eine Spitze angebracht, so muss sich diejenige Elektricitätsmenge, die am äufsersten Ende derselben durch sämmtliche in dieser Richtung wirksame elektrische Abstofsungen angehäuft wird, auf einer Fläche von äufserst geringer Ausdehnung ansammeln; ihre Dichtigkeit und Spannkraft am Ende der Spitze müsste daher, insofern sie durch einen Gegendruck von genügender Gröfse zurückgehalten werden könnte, über jede messbare Grenze hinaus anwachsen. Der Leitungswiderstand der Luft ist hierzu bei weitem nicht grofs genug. Unter dem Einflusse einer Spitze wird daher die elektrische Ladung eines jeden Leiters mit grofser Schnelligkeit in der Luft zerstreut. Dabei bemerkt man eine, je nach der Menge entweichender Elektricität, mehr oder weniger starke, wie von der Spitze ausgehende Luftströmung. Wird die Spitze unmittelbar an den Conductor einer mäfsig starken Maschine angebracht, so kann diese durch die rasch auf einander folgenden Abstofsungen elektrisirter Lufttheile bewirkte Bewegung eine solche Heftigkeit erlangen dass die Flamme einer Kerze davon ausgeblasen wird.

Digitized by Google

Wenn man einen S förmig gebogenen, an den Enden zugespitzten Messingdraht in der Mitte so unterstützt, dass er um den Stützpunkt herum in waagerechter Lage beweglich ist; wenn man dann den Fuſs dieses kleinen Kreisels auf dem Conductor der Maschine oder einem andern damit in Verbindung stehenden Leiter befestigt, so wird er durch die aus den Spitzen entweichende Elektricität oder richtiger durch den gleichzeitig auftretenden Luftstrom in eine drehende Bewegung gesetzt, und zwar im entgegengesetzten Sinne des Stromes.

Das Ausströmen des elektrischen Fluidums durch eine am Conductor einer kräftig wirkenden Maschine angebrachte kleine Kugel oder durch einen dicken am Ende zugespitzten Metalldraht ist von der Erscheinung leuchtender Büschel oder Garben begleitet, welche jedoch nur im Dunkeln sichtbar sind. Man betrachtet als ein unterscheidendes Merkmal beider Elektricitäten, dass die negative bei gleicher Stärke der Erregung weit kleinere Strahlenkegel bildet als die positive. Lange, scharfe Spitzen zeigen übrigens in allen Fällen nur Lichtpunkte. Gehen die beiden Conductoren einer Maschine in stumpfe Spitzen oder kleine Kugeln aus, deren Abstand von einander nur einige Zoll beträgt, so entsteht von der Seite des positiven Conductors die stärkste Luftbewegung, d. h. eine zwischen beide Spitzen gehaltene Kerzenflamme flackert gegen die Seite des negativen Conductors.

Scharfe Ecken und Kanten, wenn sie sich an einem Leiter vorfinden, begünstigen auf ähnliche Weise wie die Spitzen, wiewohl in vermindertem Grade, das Entweichen der Elektricität. Körper mit recht glatter, überall abgerundeter Oberfläche, insbesondere Kugeln, halten dagegen die ihnen mitgetheilte Elektricität, unter übrigens gleichen Verhältnissen, am längsten zurück. Man pflegt daher cylinderförmige Conductoren in Kugeln endigen zu lassen oder doch sie kugelförmig abzurunden. Die Form eines Leiters mag indessen noch so gut gewählt, die Isolirung auf das Sorgfältigste angeordnet und die Luft vollkommen trocken seyn, so gelingt es doch nicht, die Elektricität lange Zeit auf der Oberfläche desselben zurückzuhalten; weil die den elektrischen Körper umspülenden Lufttheile, ähnlich wie andere leichte Körpertheilchen, erst angezogen, dann abgestofsen, eine zwar mäfsige, aber fortdauernde Luftbewegung bewirken, wodurch nach und nach alle Elektricität entführt wird. Diese allmäligen Verluste vermindern sich im Allgemeinen mit der Stärke der elektrischen Ladung, und äufsern begreiflicher Weise den nachtheiligsten Einfluss da, wo sich die Elektricität am stärksten angehäuft hat.

Ein Elektricitätsverlust durch die isolirenden Träger kann wesentlich nur bei feuchter Luft in Betracht kommen. Man weifs z. B., dass eine trockene Siegellackstange von 8—10 Zoll Länge, durch anhaltendes Reiben am einen Ende, nicht eine Spur von Elektricität am andern Ende annimmt. Auch hat man gefunden, dass eine Kugel von Messingblech von 1 Fufs Durchmesser, die auf einer Schellacksäule von 8—10 Zoll Höhe und 1 Linie Durchmesser ruhte, an der Güte ihrer Isolirung nicht verlor, als man ihr drei solcher Stützen gab, ungeachtet doch die ableitende Oberfläche dadurch vergröfsert wurde. Als absoluter Nichtleiter kann gleichwohl kein Isolator und überhaupt kein Körper angesehen werden. Man kann sich leicht überzeugen, dass eine Stange oder Platte von Siegellack, dem geladenen Conductor der Maschine nahe gebracht, einen Funken aufnimmt und dass ihr dadurch

die gleichnamige Elektricität eingeprägt wird. Auf ähnliche Weise muss folglich jeder isolirende Träger eines elektrischen Körpers einen Theil der Elektricität des letztern aufnehmen. Diese auf einen schlechten Leiter übergetretene Elektricität dringt in seine Masse ein und verbreitet sich mit abnehmender Dichtigkeit seiner Oberfläche entlang auf eine um so gröfsere Strecke, je unvollkommner sein Isolirungsvermögen und je höher die Spannung der zuströmenden Elektricität. Die isolirenden Füfse oder Träger müssen daher um so länger seyn, je dichter die Elektricität ist, um deren Zurückhaltung es sich handelt und je schlechter das Isolirmittel, das man anwendet. Bei gleicher Länge und gleichem Stoffe halten Träger von geringer Dicke die Elektricität am besten zurück; hauptsächlich weil sie der Luftfeuchtigkeit die kleinste Oberfläche bieten.

Je nach der Tension der vorhandenen Elektricität und der Form des Leiters kann eigentlich jeder nichtleitende Stoff ein hinlänglich guter Isolator werden; denn Alles kommt darauf an, dass die Elektricität durch den Träger nicht rascher fortgeführt werde, als es durch die Luft ohnedies geschieht. Also Glas und Seide, welche die stark gespannte Elektricität gewöhnlich nicht zurückzuhalten vermögen, ja selbst Holz, von dem Augenblicke an, da ein gewisser, dem Leitungswiderstande dieser Stoffe gleichkommender, geringerer Grad der Spannung eingetreten ist, werden den noch vorhandenen Rest des elektrischen Fluidums eben so gut isoliren, als dies durch Harz möglich ist.

Wenn die Elektricität auf die Fläche eines Harzkuchens übergeht, so verbreitet sie sich dem Anscheine nach nicht gleichmäfsig auf der Uebergangsstelle. Hierauf beruhen die Lichtenbergischen Figuren. Man ergreife die äufsere Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche und setze den Knopf, in welchen die innere Belegung ausgeht, auf den Harzkuchen. Ein Theil der inneren Ladung geht dadurch auf die Harzfläche über. Wird auf die so elektrisirte Stelle irgend ein feines, leichtes Pulver gesiebt, z. B. Hexenmehl oder Schwefelblumen oder Mennige, so ordnet sich dasselbe, je nach dem die innere Belegung der Flasche mit $+ E$ oder mit $- E$ geladen worden war, entweder zu einem Kranze mit nach allen Richtungen ausgehenden Strahlen, oder nur zu einem einfachen Ringe.

Man kann auf eine Schellackplatte Elektricität selbst von sehr geringer Spannung übertragen, wenn man eine hervorstehende Ecke oder Kante des Leiters, oder noch besser eine damit verbundene Spitze gegen die Harzfläche richtet. Die Deckelplatten des Elektrophors und Condensators verlieren daher sehr leicht die ihnen ertheilte elektrische Ladung, wenn man nicht Sorge trägt, sie parallel von der Unterlage abzuheben.

Das Vertheilungsverhältniss der freien Elektricität auf der Oberfläche eines Leiters ist nur so lange ausschliefslich durch die Gestalt der Oberfläche bedingt, als andere Leiter ringsum weit entfernt liegen. So wie ein anderer die Elektricität leitender Körper in ihren Wirkungskreis gelangt, ändert sich der frühere Gleichgewichtszustand. Beide Körper seyen z. B. isolirte Kugeln mit metallischer Oberfläche, die vorher in Berührung waren und folglich gleichnamig elektrisirt sind. Man wird finden, dass an verschiedenen Stellen der Oberfläche sowohl von A wie von B, eine ungleiche Dichtigkeit herrscht, unp zwar ist dieselbe an den einander zunächst liegenden Stellen am gering-

Digitized by Google

sten, an den am weitesten entlegenen am gröfsten. Sind beide Kugeln mit ungleichnamigen Elektricitäten beladen, so zeigt sich das umgekehrte Verhalten. Diese Unterschiede in der elektrischen Dichtigkeit auf verschiedenen Punkten der Oberfläche sind um so bemerkbarer, je geringer der Abstand beider Körper; sie vermindern sich bei zunehmender Entfernung.

Gesetzt man habe der Kugel *A* im Voraus z. B. + *E* mitgetheilt, während *B* vor dem Eintritte in den Wirkungskreis von *A* sich im natürlichen Zustande befand, so muss ein Theil des neutralen Elektricums von *B* zersetzt werden; — *E* wird sich nach dem Theil der Oberfläche hinziehen, welcher *A* zugekehrt ist, + *E* sich vorzugsweise am entgegengesetzten Ende anhäufen. Zwischen diesen beiden Stellen der Kugel und im Allgemeinen des Leiters *B* muss folglich eine Grenze (eine Zone) seyn, welche im natürlichen Zustande verharrt. Dieses Verhalten lässt sich auf folgende Art sehr leicht experimentell darstellen: Man trage einen langen, cylindrischen, an beiden Enden abgerundeten Leiter (Fig. 63.) isolirt über einen durch Reiben elektrisirten Harzkuchen; die an seinen beiden Enden angebrachten Strohhalm-Elektrometer werden sogleich einen starken Ausschlag geben; das untere in Folge gebundener + *E*, das obere durch frei gewordene — *E*. Ein zwischen beiden befindliches verrückbares Elektrometer wird überall eine geringere Divergenz zeigen, und insofern nur der Cylinder nicht zu kurz ist, an irgend einer Stelle gar nicht divergiren. Berührt man den Leiter, so verschwindet die durch — *E* bewirkte Spannung und nur am untern Ende dauert die Divergenz der Strohhalme fort.

Fig. 63.

Je mehr Punkte eines Leiters der Oberfläche eines mit Elektricität behafteten Körpers gegenüberstehen, so nahe als möglich, ohne dass die durch Atmosphärenwirkung entwickelte ungleichnamige zu der ursprünglich vorhandenen Elektricität übertreten kann, eine um so stärkere elektrische Zersetzung findet Statt, jedoch ohne dass die Menge der gebundenen Elektricität die der bindenden jemals ganz erreichen kann. Sind beide nur durch eine Luftschicht getrennt und werden sie allmälig einander genähert, so wächst die elektrische Spannung an den zunächst liegenden Stellen bald bis zum Uebergange des Funkens. Mit seinem Auftreten verschwindet alle gebundene Elektricität, und die auf demselben Leiter zurückbleibende ungleichnamige zeigt sich ihrer Menge nach genau eben so grofs wie der Verlust, welchen der ursprünglich elektrische Körper erlitten hat.

Wenn man gegen einen elektrischen Körper eine Metallspitze richtet, die in leitender Verbindung mit der Erde steht, so ist der Widerstand der Luft nicht grofs genug, um die in der Spitze durch Vertheilung entwickelte ungleichnamige Elektricität verhindern zu können, selbst aus beträchtlicher Entfernung auf den elektrischen Körper überzuströmen. Durch diesen Einfluss kann daher ein elektrischer Körper in sehr kurzer Zeit in den natürlichen Zustand zurückgeführt werden. Richtet man z. B. eine lange scharfe Spitze gegen den Conductor einer kräftig wirkenden Maschine, so senkt sich alsbald die Kugel des Hen-

ley'schen Elektrometers; ein Einfluss, der sogar bei 8—10 Fufs Entfernung noch bemerkbar ist. Beträgt aber der Abstand der Spitze von der Oberfläche des Conductors nur 2—3 Fufs, so nimmt der letztere trotz dem lebhaftesten Betriebe der Maschine keine Ladung an. — Im Dunkeln leuchtet die Spitze. — Wird die Spitze gegen den Knopf einer geladenen Flasche gerichtet und allmälig demselben genähert, während man die äufsere Belegung mit der Hand berührt, so entladet sich die Flasche in wenigen Secunden ohne Geräusch, und ohne sehr auffallende Erschütterung der Nerven.

Wenn ein stark elektrisirter Körper, z. B. der Conductor einer im besten Gange befindlichen Elektrisirmaschine, von verschiedenartigen Stoffen, guten und schlechten Leitern umgeben ist, so wird der natürliche Zustand in allen ohne Ausnahme gestört, das gleichnamige Fluidum abgestofsen, das ungleichnamige angezogen. Der hieraus hervorgehende Druck gegen die Luft nimmt zu, je mehr sich der elektrische Körper und seine Umgebungen einander nähern, aber nicht nach jeder Richtung mit gleicher Stärke. Denn die Vertheilung geht in den guten Leitern leichter und vollständiger als in den schlechteren vor sich, und überhaupt um so vollständiger, je schneller und je weiter sich die gleichartige (abgestofsene) Elektricität entfernen kann; sie wird daher in solchen Leitern, die mit der Erde in Verbindung stehen, am vollständigsten eintreten. Der elektrische Funke kann demnach auf jeden Körper in der Umgebung des Conductors überspringen, er wird aber denjenigen am sichersten treffen, der bei der gleichen Nähe die beste Leitfähigkeit besitzt. Befindet sich in der Nachbarschaft des Conductors ein Leiter, der mit einer langen, scharfen Spitze versehen ist, so wird bei diesem, wie bei allen anderen Körpern in der Nähe, die Vertheilung vor sich gehen. Allein während die gleichnamige Elektricität in den Boden entweicht, muss die ungleichnamige durch die Spitze ausströmen. Während also an den dem Conductor zugekehrten Enden der anderen Körper, je nach dem Grade ihrer Leitfähigkeit, das ungleichnamige Fluidum in gröfserer oder geringerer Menge sich anhäuft, ist der mit der Spitze versehene der einzige, welcher den natürlichen Zustand eigentlich nicht verlässt. So wie eine Entladung erfolgt und der Conductor seinen elektrischen Zustand verliert, müssen die in jedem Gegenstande der Umgebung getrennten Elektricitäten sich wieder vereinigen. Waren nun in einem Körper durch die vertheilende Einwirkung beträchtliche Elektricitätsmengen ausgeschieden und an entgegengesetzten Enden angehäuft worden, so kann der Rücktritt derselben, nämlich ihre Wiedervereinigung, von ähnlichen Erscheinungen, z. B. wenn lebende Geschöpfe einen Theil des leitenden Systems ausmachen, von einem ähnlichen Nervenreize begleitet seyn, wie der directe elektrische Schlag. Man nennt diese Erscheinung Rückschlag.

Gesetze der Elektricitätserzeugung durch Reiben.

Reiben bewirkt eine Störung des natürlichen elektrischen Gleichgewichtszustandes (eine Zersetzung des neutralen Elektricums) der geriebenen Körper, wobei von dem einen das ausgeschiedene $+E$, von dem andern das ausgeschiedene $-E$ aufgenommen wird. Man befestige auf dem Strohhalm-Elektroskope eine Metallplatte, deren obere

Digitized by Google

Fläche eben abgeschliffen ist, und reibe dieselbe mit der gleichfalls ebenen Fläche eines andern, aber nicht leitenden Körpers, z. B. mit einer Glas- oder Harzscheibe. Keine oder doch nur eine geringe Divergenz wird bemerkbar. So wie man aber beide Körper trennt, erscheint der eine mit $+E$, der andere mit $-E$ beladen.

Die Art des elektrischen Zustandes, welchen ein Körper durch Reibung erhält, richtet sich nach der Beschaffenheit des Reibzeugs. Z. B. in der folgenden Reihe von Körpern wird irgend welcher, den man auswählen mag, durch Reiben mit einem der über ihm stehenden gewöhnlich negativ, durch alle nachfolgenden positiv elektrisirt.

Katzenfell	Seide
Fuchsschwanz	Siegellack
Polirtes Glas	Mattgeschliffenes Glas
Wolle	Metall
Papier	Schwefel.

Die Stellung eines Körpers in dieser Reihe wird jedoch zuweilen durch anscheinend geringfügige Aenderungen seines Zustandes, insbesondere des Zustandes seiner Oberfläche, ja selbst schon durch die Art des Reibens verändert. So findet man, dass mattgeschliffenes Glas gegen polirtes und sogar gegen Schellack negativ elektrisch wird. Erwärmtes Glas wird negativ elektrisch durch Reiben mit kaltem Glase. Ueberhaupt rückt ein Körper in einer elektrischen Reihe, wie die hier aufgestellte, durch Erwärmen abwärts. In diesem Umstande hat man die Erklärung gesucht, warum von zwei weifsen seidenen Bändern, aus demselben Stücke genommen, die kreuzweise über einander gerieben werden, das der Länge nach geriebene $+E$, das in die Quere geriebene $-E$ annehmen müsse. Letzteres nämlich, da es sich an wenigeren Punkten reibt, wird stärker erwärmt.

Man bemerkt, dass ein unter den vorher zusammengestellten Körpern beliebig gewählter durch Reiben um so kräftiger elektrisirt werden kann, je weiter das aus derselben Reihe gewählte Reibzeug davon absteht. Um z. B. Siegellack negativ elektrisch zu machen, ist Pelzwerk das geeignetste Reibzeug; um dem polirten Glase $+E$ zu ertheilen, ist Wolle weit weniger wirksam als Metall. Das beste Reibzeug für Glas ist das Kienmayer'sche Amalgam (2 Theile Quecksilber, 1 Theil Zinn, 1 Theil Zink). Entgegengesetzte elektrische Zustände werden indessen selbst dann erhalten, wenn man dem Anscheine nach ganz gleichartige Körper, z. B. zwei polirte Glasplatten zusammenreibt.

Die zwischen zwei Körpern durch Reibung bewirkte Ausscheidung der elektrischen Flüssigkeiten kann über eine gewisse Grenze hinaus nicht gesteigert werden. Diese Grenze ist erreicht, wenn die ihrem Wesen nach unbekannte, bei der Reibung thätige, zersetzende Kraft, vermehrt um den Leitungswiderstand, mit der gegenseitigen Anziehung beider elektrischer Stoffe, oder mit ihrem Bestreben, sich wieder zu vereinigen, in's Gleichgewicht getreten ist. Von den beiden auf einander geriebenen Stoffen muss immer wenigstens der eine ein schlechter Leiter seyn; Alles, was die Leitfähigkeit dieses letztern vermehrt, z. B. Feuchtigkeit, vermindert die Anhäufung der erzeugten Elektricitäten. Man muss hieraus schliefsen, dass die bei der Reibung wirksame zersetzende Kraft allein die alsbaldige Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Elektricitäten nicht verhindern kann.

Schlechte Leiter in Form von Scheiben, welche nur auf einer Seite gerieben werden, nehmen auf der andern Seite den entgegengesetzten elektrischen Zustand an; zwar nur in geringerem Grade der Spannung und häufig auch nicht sogleich. Fährt man aber nur fort zu reiben, oder überlässt auch nur die Platte in trockener Luft sich selbst, so werden die beiden Flächen nach einiger Zeit unfehlbar ungleichnamige elektrische Zustände zeigen.

Werden mehrere dünne Scheiben auf einander gelegt und dann nur die eine oder andere der äufseren Oberflächen gerieben, so werden gleichwohl alle, wiewohl in abnehmenden Graden, elektrisch, und zwar findet man, dass jede einzelne Scheibe, für sich geprüft, auf der Fläche, die mit der geriebenen Oberfläche gleiche Lage hatte, die gleichartige, auf der abgewendeten Fläche die ungleichartige Elektricität erhielt.

Da die auf der einen Seite einer nicht leitenden Scheibe durch Reiben entwickelte Elektricität über die auf der andern Seite auftretende ungleichnamige das Uebergewicht hat, so lässt sich die letztere gewöhnlich nicht unmittelbar nachweisen. Setzt man z. B. eine dünne Harzscheibe mit der nicht geriebenen Fläche auf die Platte eines Elektroskops, so wird das letztere mit — *E*, nämlich mit der Elektricität der geriebenen Harzfläche divergiren. Bedeckt man aber die letztere mit einer nicht isolirten Metallplatte, so richtet sich die vertheilende Kraft der über das Harz verbreiteten — *E*, vorzugsweise gegen diesen näher liegenden Leiter, seine — *E* wird in die Erde abgestofsen, seine + *E* gebunden und bindet seinerseits wieder die — *E* der geriebenen Harzfläche. Dadurch nun gelangt die vorher unwahrnehmbare + *E* auf der untern Seite des Harzes in den freien Zustand und kann auf das Elektroskop einwirken.

Eine ähnliche bleibend elektrische Vertheilung, wie sie die Reibung hervorbringt, kann in Scheiben von trockenem Glase und Harze auch durch die Atmosphärenwirkung eines benachbarten elektrischen Körpers bewirkt werden, in der Art, dass die dem elektrischen Körper zugekehrte Fläche des Nichtleiters den ungleichnamigen, die abgewendete den gleichnamigen Zustand annimmt.

Durch die gleichzeitige Entwickelung beider Elektricitäten auf einem schlechten Leiter, beschränken sie wechselseitig ihre Wirkungskreise, werden aber auch andrerseits dadurch auf der nicht leitenden Materie besser zurückgehalten. Wird eine Glas- oder Harzscheibe auf beiden Seiten gerieben, so wirken die hierdurch entwickelten gleichartigen Elektricitäten abstofsend gegeneinander. Die ganze auf einer Seite erregte Elektricitätsmenge kann daher jetzt leichter auf andere Körper übertragen werden und springt auf benachbarte Leiter selbst in Gestalt eines Funkens über.

Elektricitätserzeugung bei der Berührung ungleichartiger Stoffe.

Verschiedenartige Körper werden schon bei der bloßen Berührung (beim Contacte) entgegengesetzt elektrisch. Die Spannung der hierbei ausgeschiedenen Elektricitäten ist jedoch niemals so stark, um ohne Beihülfe der empfindlichsten elektrometrischen Werkzeuge wahr-

Digitized by Google

nehmbar zu seyn. Die Art der Elektricität, die ein Körper bei der Berührung mit einem andern annimmt, ist, wenn die Berührungsflächen ganz rein sind, derjenigen gleich, welche durch Reiben mit diesem andern (insofern derselbe ein geeignetes Reibzeug bilden kann) hervorgerufen werden würde. Berührt man z. B. eine reine Kupferplatte mit einer noch ungebrauchten Glas- oder Schellackscheibe, so wird das Kupfer negativ elektrisch, der andere Körper positiv. Holz oder Papier mit Schellack berührt wird positiv, die harzige Substanz negativ. Diese Zustände sind mittelst eines guten Bohnenberger'schen Elektroskops oder auch des Duplicators leicht nachweisbar. — Bei Stoffen von ganz gleichartiger Beschaffenheit bewirkt die Berührung keine Störung des elektrischen Gleichgewichtes.

Bei der Berührung werden je zwei verschiedenartige Körper, im Widerspruche mit dem, was uns die Gesetze der Reibungselektricität lehren, auch dann elektrisch, wenn beide gute Leiter sind. Die Elektricitätserregung ist in diesem Falle sogar am leichtesten und sichersten wahrnehmbar. Man lege eine Kupferplatte, die auf der einen Seite recht eben abgeschliffen, auf der andern mit einem 3—4 Zoll langen Stiele von Schellack versehen ist, mit ihrer platten Fläche auf eine ähnlich eingerichtete Zinkplatte, dann trenne man beide wieder, indem man sie an den isolirenden Handhaben fasst. Die erstere wird dadurch freie negative Elektricität, die zweite freie positive aufnehmen. Diese entgegengesetzten Zustände sind zwar unmittelbar nur an einem sehr empfindlichen Elektroskope wahrnehmbar. Durch Beihülfe des Condensators verstärkt, können sie aber mit jedem Elektrometer beobachtet werden. Man theile zu dem Ende die Elektricität des Kupfers der einen Condensatorplatte, die des Zinks der andern mit, bringe dann beide Körper von Neuem in Berührung, trenne sie wieder und verfahre überhaupt wie vorher. Nach 6 — 12 oder mehr Wiederholungen dieser Art (es hängt von der Empfindlichkeit des Elektrometers ab) wird der Condensator hinlänglich stark geladen seyn, um nach Abhebung der Deckelplatte einen deutlichen Ausschlag der Strohhalmen oder Goldblättchen bewirken zu können. Ein beliebiges Paar anderer Leiter mit ebenen und glatten Flächen auf einander gelegt, zeigen ein ganz ähnliches Verhalten wie die Kupfer- und Zinkplatte.

Diese schon bei der einfachen Berührung zweier Leiter erfolgende elektrische Ausscheidung kann durch Reiben nicht im Geringsten verstärkt werden. Wohl aber vermehrt sie sich mit der Anzahl der Berührungspunkte, d. h. mit der Gröfse der auf einander liegenden platten Flächen.

Während der Dauer der Berührung eines Paars ungleichartiger Stoffe befinden sich die erregten Elektricitäten im gebundenen Zustande und können deshalb erst nach der Trennung der Platten auf das Elektrometer einwirken. Dass sie aber wirklich schon im Augenblicke der Berührung erzeugt werden und nicht erst ein Product der Trennung sind, erkennt man daraus, weil abwechselnd von dem einen und andern der verbundenen Körper, ganz so, wie es die Bedingungen wechselseitiger Bindung erfordern, kleine Mengen Elektricität abgeleitet und auch mittelst eines geeigneten Verdichtungsapparates gesammelt werden können. Man nehme einen Condensator, dessen eine Platte aus Kupfer, die andere aus Zink besteht; man verbinde jene einen Augenblick mit der Kupferseite des Erregerpaars, diese mit der

Digitized by Google

Zinkseite. Die Kupferplatte wird dadurch mit — E, die Zinkplatte mit + E geladen. Dieser Versuch kann beliebig oft, stets mit gleichem Erfolge wiederholt werden. Die abgeleiteten Elektricitäten müssen folglich durch neue Erregung immer wieder ersetzt werden. Auch findet man, dass der Condensator eine gleich starke Ladung annimmt, beide Bestandtheile des Erregerpaars mögen sich an vielen oder auch nur an wenigen, ja selbst nur an einem einzigen Punkte berühren. Verbindet man z. B. die beiden Platten des Zinkkupfercondensators einen Augenblick mit einem Stücke umgebogenen Zink- oder Kupferdraht, so dass die Ursache der Erregung ihre Wirksamkeit nur an einer einzigen Stelle äufsern kann, so wird gleichwohl nach dem Abheben der Deckelplatte derselbe Ausschlag erhalten, wie wenn beide Metalle einander eine noch so grofse Anzahl Berührungspunkte darbieten. Der Grund ist, weil die Stärke der Ladung von der Intensität der Erregung abhängt, die an jedem Berührungspunkte gleich ist und, wie wir vorher sahen, sich immer auf gleicher Höhe hält, nicht aber von der ganzen Menge der an den Berührungsstellen ausgeschiedenen Elektricität, welche gröfstentheils im gebundenen Zustande verharrt. Die Anzahl der Berührungspunkte kann also in diesem Falle (d. h. wenn die Platten nicht wieder getrennt werden) nur auf die Zeit, während der die Ladung sich bewerkstelligt, einen Einfluss äufsern.

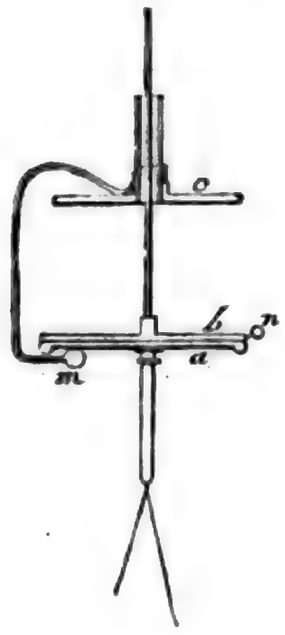
Auf die Stärke der Ladung, die der Condensator annehmen kann, ist es ferner ganz ohne Einfluss, ob Kupfer und Zink nur in einfacher oder ob sie in derjenigen innigeren Berührung stehen, die durch Zusammenlöthen erhalten wird. Es ist ganz gleichgültig, ob beide Theile des Erregerpaars isolirt sind, oder ob der eine oder andere, nur nicht beide zugleich, mit noch irgend einem andern Ableiter, ja mit der Erde selbst in leitender Verbindung stehen. Der beide Condensatorplatten verbindende Kupferdraht werde z. B. in der Mitte durchschnitten und der obere Abschnitt mit der einen Hand, der untere mit der andern Hand gefasst. Die an der Contactstelle des Zinks und Kupfers erregte — E (des Kupfers) ist in diesem Falle durch nichts gehindert, in die Erde abzufliefsen; die Kupferplatte des Condensators kann folglich, ausschliefslich nur durch die bindende Kraft der an der Zinkfläche angesammelten + E geladen werden. Da gleichwohl die Stärke der Ladung unverändert bleibt, wie wenn der Verbindungsdraht an einer isolirenden Handhabe gehalten würde, so muss man schliefsen, dass die Dichtigkeit des freien Fluidums an der Zinkseite genau in dem Maafse zugenommen hat, als die an der Kupferseite sich verminderte.

Jedes andere Paar ungleichartiger, die Elektricität leitender Stoffe bildet, so lange die Berührung dauert, ähnlich dem Zinkkupferpaare einen Elektricitätsquell von, dem Anscheine nach, unveränderlicher Stärke. Jedes solche Paar wird ein Elektromotor genannt.

Der gewöhnliche Condensator ist häufig nicht wirksam genug, um diese fortdauernd thätige elektrische Erregung auf eine ganz unzweideutige Art nachweisen zu können. Man muss dann seine Zuflucht zu einem zusammengesetzten Condensator nehmen. Am besten eignet sich dazu eine zuerst von Péclet angewendete Geräthschaft. Sie besteht aus drei über einander liegenden Platten a, b, c (Fig. 64.), von welchen die unterste und oberste aus gleichartigem Stoffe, z. B.

beide aus Kupfer oder übergoldetem Messing angefertigt seyn müssen; die mittelste kann aus anderem Stoffe z. B. aus Zink bestehen. *c* ist in der Mitte durchbrochen und ihre isolirende Handhabe hohl, dergestalt, dass wenn sie aufliegt, sie den isolirenden Stiel von *b* umschliefst, und gehoben oder auch ganz entfernt werden kann, ohne die Platte *b* zu verrücken; *a* sitzt auf dem Elektrometer. *b* ist ringsum gefirnisst und an der einen Seite mit einem kleinen Knopfe *n* von demselben Stoffe, wie die Platten *a* und *c*, versehen, dessen dünner cylindrischer Stiel in eine entsprechende Vertiefung eingeht. *a* ist nur an der obern, *c* nur an der untern Fläche mit Firniss überzogen. An der Berührungsstelle der Zinkplatte *b* und des daran befestigten Knopfes *n* findet die elektrische Erregung Statt. Setzt man daher diesen Knopf mit der Oberfläche von *c* in leitende Verbindung, während *c* auf *b* aufliegt, so laden sich beide Platten; die erstere mit — *E*, die letztere mit + *E*. Hebt man hierauf *c* an ihrer isolirenden Handhabe so weit auf, dass der heruntergehende Knopf *m* mit der Platte *a* in Berührung kommt, so wird die — *E* von *c* in diese unterste Platte gezogen, die erregte + *E* an der untern Fläche der Zinkplatte *b* gebunden. Die obere Fläche der letztern und die wieder aufliegende Kupferplatte *c* können daher durch wiederholte Verbindung des Knopfes *n* mit der Oberfläche von *c* eine neue Ladung annehmen, und diese kann, wie früher auf die beiden untersten Condensatorflächen übertragen werden u. s. f., bis nach dem Abheben der Platte *b* ein hinlänglich starker Ausschlag der Pendel erfolgt.

Fig. 64.



Die während der ganzen Dauer der Berührung fortdauernd thätige wechselseitige Einwirkung eines Paars ungleichartiger Stoffe hindert, ähnlich wie ein unvollkommenes Leitungsvermögen, den Rücktritt beider ausgeschiedener elektrischer Flüssigkeiten zu einander. Zwischen guten Leitern ist kein anderes Hinderniss der Wiedervereinigung denkbar. Das Bestreben zur Wiedervereinigung oder die Gröfse der wechselseitigen Anziehung muss daher mit der elektrisch erregenden Ursache, mit der sogenanten elektromotorischen Kraft im Gleichgewicht stehen.

Sind beide Principe in solcher Menge vorhanden, um diesem Gleichgewichte zu entsprechen, so hört die Erregung auf. Wird auf der einen oder andern Seite Elektricität abgeleitet oder zugeführt, so ist das Gleichgewicht gestört. Im erstern Falle neue Ausscheidung beider Flüssigkeiten, bis der Verlust ersetzt ist. Eine elektrische Anhäufung über diese Grenze hinaus kann aber nicht stattfinden. Wird mehr Elektricität (von aufsen) zugeführt, so verbreitet sie sich nach bekannten Regeln über die Oberfläche beider Körper.

Angenommen, einem Elektromotor, gebildet aus einem Paar Zink-Kupferplatten, werde aus einer äufsern Quelle + *E* mitgetheilt. Dieselbe strebt, sich gleichförmig über die Flächen beider Leiter auszubreiten. Die Dichte der freien + *E* des Zinks nimmt also zu; die freie — *E* des Kupfers wird theilweise, oder vielleicht auch ganz neutralisirt. Ist letzteres der Fall und die Zuleitung von + *E* währt fort, so sammelt sich auch auf dem Kupfer freie + *E* an. Aber unter Voraussetzung unausgesetzter

Digitized by Google

Fortdauer der elektromotorischen Kraft muss zwischen der Dichtigkeit der $+E$ des Zinks und der $+E$ des Kupfers stets ein Unterschied bleiben, und dieser Unterschied muss der Stärke der elektromotorischen Kraft proportional seyn, da er nach den Regeln wechselseitiger elektrischer Bindung, der ganzen an der Berührungsstelle ausgeschiedenen und im gebundenen Zustande verharrenden Elektricitätsmenge proportional ist.

Zuführung von $+E$ ist dasselbe wie Ableitung von $-E$. Man denke sich das Kupferende des Paars in Verbindung mit einem Ableiter. Die freie $-E$ vermindert sich, die freie $+E$ nimmt zu, bis zuletzt alle freie $-E$ des Kupfers verschwunden ist und dafür die $+E$ des Zinks eine der Gröfse der elektromotorischen Thätigkeit entsprechende Dichte angenommen hat. Von dem Augenblicke an tritt keine weitere Aenderung ein, so lange auch das Kupfer mit der Erde in Berührung bleiben mag, weil die erregte $+E$ des Zinks in Folge des Widerstandes der elektromotorischen Kraft in der Richtung des Kupfers nicht entweichen kann. Ein eben so grofses Uebergewicht an freier $-E$ würde sich an der Kupferseite erzeugen müssen, wenn man diese isolirte, dagegen das Zink mit einem Ableiter, z. B. mit der Collectorplatte des Condensators verbände.

Die Ungleichheit im elektrischen Zustande des Zink-Kupferpaars, welche sich bei dem Zink durch freie positive Elektricität von der Dichtigkeit $+e$, bei dem Kupfer durch freie negative Elektricität von der Dichtigkeit $-e'$ ausdrückt, nennt man den elektrischen Unterschied (die elektrische Differenz) des Erregerpaars. Diese Differenz $+e-(-e')=+e+e'$ behauptet eine beständige Gröfse, wie veränderlich auch die Werthe $+e$ und $-e'$, jeder derselben für sich genommen, seyn mögen. Der Beweis ergiebt sich unmittelbar aus dem bereits erwähnten Erfahrungssatze, dass der Zink-Kupfercondensator immer eine gleiche Ladung annimmt, beide Platten mögen an vielen oder nur an wenigen Punkten, isolirt oder nicht isolirt, durch einen Kupfer- oder Zinkdraht verbunden werden.

Es sey im Allgemeinen $e+e'=2d$. Man berühre die Kupferseite des Erregerpaars mit dem Finger; alle freie $-E$ wird dadurch abgeleitet; d. h. e' wird gleich 0, e verwandelt sich in $2d$. Dies ist also die gröfste Dichtigkeit, welche das freie Fluidum auf der einen oder andern Seite erhalten kann. Durch die wechselseitige Erregung an der Berührungsstelle werden stets gleiche absolute Mengen von $+E$ und $-E$ ausgeschieden werden. Sind daher beide Körper von ganz gleichem Umfange, z. B. Kugeln von gleichen Durchmessern und gleich gut isolirt, so muss sich im Augenblicke der Berührung über die Oberfläche der Zinkkugel eben so viel freie positive, wie über die Kupferkugel negative Elektricität verbreiten, und die Dichtigkeit auf jeder Seite ist d. — Angenommen, mit der Kupferseite werde irgend ein Leiter von begrenztem Umfange in Verbindung gebracht, etwa eine Kugel, deren Oberfläche sich zu der Zinkkugel wie $n:1$ verhält. Die Dichtigkeit des freien Fluidums auf dem Kupfer sinkt dadurch von d auf x; und in Folge neuer Erregung muss die des freien Fluidums auf dem Zinke um denselben Unterschied $d-x$ anwachsen; gleich als wäre nicht nur von dem Kupfer, sondern auch von dem Zink eine der Oberfläche beider gleich grofsen Körper und der Dichtigkeit $d-x$ entsprechende Elektricitätsmenge, im Ganzen also $2(d-x)$ abgeleitet worden. Hierdurch nun ist ein ande-

Digitized by Google

rer Leiter, nach Annahme von $n$facher Oberfläche, mit Elektricität von der Dichtigkeit x geladen worden. Es ist folglich:

$$2\,(d - x) = nx\,, \text{ woraus sich ergiebt } x = \frac{2\,d}{n + 2}$$

Es werde z. B. eine Zinkkugel mit einer Kupferkugel von doppeltem Umfange in Berührung gebracht, so ist $n = 1$, daher $x = {}^2/_3\,d$; die Dichtigkeit der $+ E$ des Zinks steigt folglich bis zu ${}^4/_3\,d$.

Die Art des elektrischen Zustandes, welchen ein Körper bei der Berührung annimmt, hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Stoffes ab, womit er in Berührung gebracht wird; z. B. Kupfer mit Zink wird negativ elektrisch, Kupfer mit Platin positiv. Unter mehreren einfachen Stoffen, deren Verhalten in dieser Beziehung genau bekannt ist, stellt sich nachfolgende Ordnung heraus:

$- E$	
Sauerstoff	Eisen
Schwefel	Zinn
Kohlenstoff	Zink
Platin	Wasserstoff
Gold	Natrium
Silber	Kalium
Kupfer	$+ E$.
Blei	

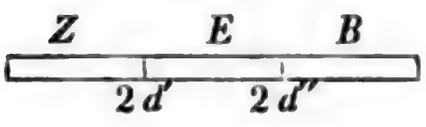
In dieser Reihe, der sogenannten elektrischen Spannungsreihe wird je der vorhergehende Körper durch Berührung mit irgend einem der nachfolgenden negativ elektrisch. Z. B. das Kupfer wird positiv elektrisch mit Silber, Gold u. s. w., negativ mit Blei, Eisen u. s. w. Nur Sauerstoff in Berührung mit anderen Körpern gelangt stets in den negativ elektrischen, Kalium stets in den positiv elektrischen Zustand.

Was die Stärke der elektrischen Erregung betrifft, so zeigt sie sich um so gröfser, je weiter die auf einander einwirkenden Körper in der Spannungsreihe von einander abstehen. Z. B. Platin mit Silber wird negativ elektrisch, aber stärker wird es durch Kupfer, noch stärker durch Zink erregt u. s. w.

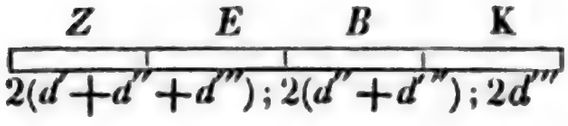
Werden mehrere Glieder der Spannungsreihe zu einer Kette verbunden, wie Platin, Kupfer, Zink, so muss an jeder Uebergangsstelle von einem Stoffe zum andern elektrische Erregung eintreten. Die Resultante aller dieser Wirkungen ist aber stets gleich der Erregung (der elektrischen Differenz) der beiden äufsersten Glieder, gerade so als befänden sich diese in unmittelbarer Berührung. Sind die äufsersten Glieder gleichartig, z. B. beide Zink, so findet gar keine Wirkung Statt. Man verbinde beide Platten des Kupfer-Zink-Condensators durch einen Kupferdraht und messe die Stärke der hierdurch erhaltenen Ladung; man verwechsele sodann den Kupferdraht mit irgend einem andern Metalldrahte, etwa einem Blei- oder Eisen- oder Platindrahte, oder auch mit einem aus mehreren Metallen gebildeten Bogen. Die Gröfse der Ladung wird sich nicht ändern, weil die beiden äufsersten Glieder unverändert Kupfer und Zink geblieben sind.

An der Berührungsstelle von Zink und Eisen entsteht eine elektrische Erregung, deren Stärke durch die Differenz $2\,d'$ ausgedrückt werden mag. Kommt das Eisen in leitende Verbindung mit der Erde, so

muss demnach die Dichtigkeit der freien + E des Zinks bis zu 2 d' anwachsen. Gesetzt, der Uebergang zur Erde werde durch einen Bleidraht vermittelt, und die elektrische Differenz an der Berührungsstelle von Blei und Eisen sey 2 d'', so muss freie + E von der Dichtigkeit 2 d'' sich über die Oberfläche des Eisens und Zinks wie über einen gleichartigen Leiter von derselben Gestalt ergiefsen. Durch den Widerstand 2 d' (die elektromotorische Kraft) zwischen Zink und Eisen kann dieser Uebergang nicht aufgehalten werden, weil die elektromotorische Kraft an dieser Stelle bereits mit dem Bestreben der ausgeschiedenen Elektrcitäten des Zinks und Eisens, sich wieder zu vereinigen, im Gleichgewichte steht. Auf dem Zink muss sich daher freie + E von der Dichtigkeit 2 (d' + d'') ansammeln.



Steht das Blei wieder mit Kupfer und dieses erst mit der Erde in Verbindung, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden letzten Metalle die elektrische Differenz 2 d''', und freie + E von der Dichtigkeit 2 d''' verbreitet sich ungehindert über Blei, Eisen und Zink. Nach hergestelltem Gleichgewichte müssen folglich diese drei Metalle mit freier positiver Elektricität behaftet seyn und zwar in solchen Abstufungen der Dichtigkeit, wie die nebenstehende Figur zeigt. Nur das Kupfer besitzt gar keine freie Elektricität. Nun findet man, dass wenn das Zinkende dieser zusammengesetzten Metallkette mit der Zinkplatte des Condensators, das Kupferende mit der Kupferplatte des Condensators verbunden wird, die Wirkung von der eines einfachen Zink- oder Kupferbogens nicht im Geringsten verschieden ist; man muss hieraus schliefsen, dass die Summe der Erregungen des Zinks mit Eisen, des Eisens mit Blei, des Bleies mit Kupfer, an Gröfse gleich ist der Erregung (2 d) des Zinks mit Kupfer; und im Allgemeinen: dass die Stärke der Erregung zweier Glieder der Spannungsreihe gleich ist der Summe der Erregungen aller Zwischenglieder.



Wird dem Kupferende der Metallkette, die mit Zink beginnt, ein nicht isolirter Zinkstreifen angereiht, so entbindet sich negative Elektricität bis zur Dichtigkeit 2 d = 2 (d' + d'' + d''') an der Berührungsstelle des Kupfers und verbreitet sich von hieraus ungehindert über alle Kettenglieder. Auf dem vordersten Zink verschwindet daher alle freie Elektricität. Das Eisen erhält — E von der Dichtigkeit 2 d'; das Blei — E von der Dichtigkeit 2 (d' + d''); das Kupfer — E von der Dichtigkeit 2 d; die Differenz der beiden äufsersten Glieder ist folglich 0.

Auf ähnliche Weise erklärt es sich, warum Platin oder Kohle und überhaupt ein Körper, der in der Spannungsreihe dem Sauerstoff näher steht als Kupfer und Zink, zwischen diesen beiden Metallen eingeschaltet, ihre elektrische Differenz nicht verändern kann.

In welcher Ordnung mithin verschiedene Glieder der Spannungsreihe an einander gereihet werden mögen, ihre elektrische Differenz wird immer derjenigen der beiden Endglieder bei unmittelbarer Berührung entsprechen. An der Berührungsstelle von Sauerstoff und Kalium muss folglich die gröfste elektrische Erregung entstehen, welche durch Körper, die eine Stellung in der Spannungsreihe behaupten, überhaupt erzielt werden kann.

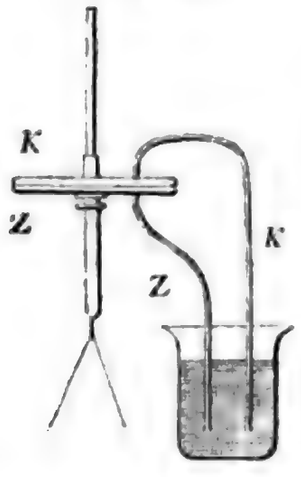
Die Spannungsreihe gilt zwar vorzugsweise für die chemisch einfa-

Digitized by Google

chen Stoffe, indessen kennt man auch mehrere zusammengesetzte Körper, die eine feste Stellung in derselben einnehmen, insbesondere unter den Oxyden und Schwefelmetallen. Z. B. Zinnoxyd, Eisenoxyd, Braunstein, Schwefelkies, Schwefelblei u. a. m. sind in diesem Falle. Man findet, dass die Metalle durch Aufnahme von Sauerstoff oder Schwefel hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens dem negativen oder Sauerstoffende der Spannungsreihe näher rücken. Z. B. Braunstein nimmt seine Stellung über dem Platin, während die metallische Grundlage dieser Verbindung in die Nähe des Zinks gesetzt werden muss.

Die Mehrzahl der zusammengesetzten Körper, zumal im flüssigen Zustande, wenn schon sie bei der Berührung mit Metallen elektrisch erregt werden, lassen sich nicht in die Spannungsreihe einführen. Man tauche einen Kupferstreifen Fig. 65 neben einem Zinkstreifen in gewöhnliches Wasser, doch so dass sie sich nicht berühren können. Das obere Ende des erstern werde sodann mit der Kupferplatte, das obere Ende des andern mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Wenn nun das Wasser eine feste Stellung in der Spannungsreihe annähme, so müsste eine Ladung erfolgen, wie bei der unmittelbaren Verbindung beider Condensatorplatten durch einen Kupferdraht. Es tritt aber gerade der entgegengesetzte Fall ein; die Zinkplatte wird negativ, die Kupferplatte positiv geladen. Da beide Metalle bei diesem Versuche in keiner unmittelbaren Berührung standen, so folgt, dass die erhaltene Ladung das zusammengesetzte Resultat ist der elektrischen Einwirkung des Kupfers und Zinks auf das Wasser. Wässerige Auflösungen, Salzlösungen, Säuren verhalten sich qualitativ ganz ähnlich. Auch der menschliche Körper, wenn er die Verbindung beider Condensatorplatten vermittelt, Holz, wenn es Feuchtigkeit genug enthält, um die Elektricität zu leiten, lufttrockenes Papier und viele andere Körper sind in diesem Falle.

Fig. 65.



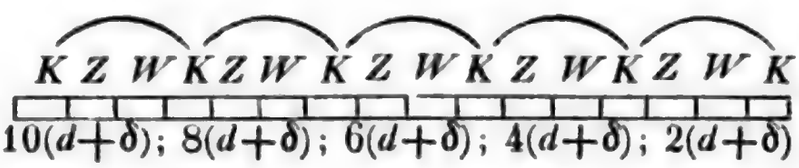
Um die unmittelbare elektrische Einwirkung eines Metalls auf eine Flüssigkeit zu prüfen, bedient man sich eines Condensators, dessen Collectorplatte aus dem betreffenden Metalle verfertigt und auf einem sehr empfindlichen Elektroskope, z. B. dem Bohnenberger'schen befestigt ist; als Deckelplatte dient eine möglichst dünne, geschliffene und unten gefirnisste Glasscheibe, auf deren obere reine Fläche die Flüssigkeit entweder unmittelbar ausgebreitet wird, oder die man mit durch die Flüssigkeit benetztem Löschpapier bedeckt. Die Verbindung wird dann wie gewöhnlich durch einen Metalldraht hergestellt. So hat man gefunden, dass das Zink bei der Berührung mit Wasser und wässerigen Lösungen stets $-E$ aufnimmt. Kupfer wird durch Wasser und manche Salzlösungen ebenfalls negativ elektrisch, aber viel weniger stark als das Zink. Bei der Berührung mit Salpetersäure, welche das Zink negativ elektrisch macht, wird das Kupfer positiv. Das Platin erregt, wie es scheint, alle Salzlösungen und Säuren negativ elektrisch, während es selbst positiv wird.

Das eigenthümliche elektrische Verhalten der Metalle bei der Berührung mit zusammengesetzten flüssigen Leitern macht es möglich, dem Condensator, selbst dann wenn die Platten desselben gleichartig sind, durch Vermittelung eines aus mehreren Leitern zusammengesetzten Schliefsungsbogens eine elektrische Ladung zu ertheilen. Bewerkstelligt man z. B.

Digitized by Google

die Verbindung beider Kupfer-Condensatorplatten durch eine Kette aus Kupfer, Wasser, Zink, so wird eine stärkere Ladung erhalten, als Kupfer und Zink allein überhaupt hervorbringen können. Der Grund ist, weil die von der Einwirkung des Wassers abstammende — E des Zinks sich ungehindert über das mit dem Zink verbundene Kupfer verbreiten kann, während die + E des Wassers eben so ungehindert auf das damit in Berührung stehende Kupfer überströmt. Nur ein Theil dieser Wirkung wird durch die in entgegengesetztem Sinne eintretende des Wassers auf Kupfer wieder zernichtet. Gesetzt, die Stärke der gleichzeitigen Erregung beider Metalle durch das Wasser entspreche der Differenz 2 δ, die des Zinks mit Kupfer der Differenz 2 d, so muss sich an beiden Enden der Kette, wenn schon sie aus gleichartigem Stoffe (in unserem Beispiele aus Kupfer) bestehen, ein elektrischer Unterschied von der Gröfse 2 ($d + \delta$) ausbilden. Wäre z. B. das eine Kupfer in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt, so würde sich auf der Oberfläche des andern freie Elektricität von der Dichtigkeit 2 ($d + \delta$) ansammeln.

Diese freie Elektricität verbreitet sich eben so leicht und bis zur Grenze derselben Dichtigkeit über jeden andern guten Leiter, der sich dem einen oder andern Kupferende anschliefst. Werden daher mehrere ähnliche elektrische Systeme in gleicher Ordnung an einander gereihet, und das eine Ende mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt, so fliefst



die freie Elektricität des ersten Systems auf das zweite und alle folgenden über, die freie Elektricität des zweiten Systems auf das dritte und alle folgenden u. s. f. Nach eingetretenem Gleichgewichtszustande muss sich folglich am äufsersten isolirten Ende der Kette freie Elektricität in einem Grade der Verdichtung angehäuft haben, welcher zur Anzahl verbundener Systeme in geradem Verhältnisse steht. Der Grad elektrischer Verdichtung, welcher mittelst einer auf diese Weise zusammengesetzten elektrischen Kette erhalten werden kann, ist, wie man leicht sieht, ohne Grenzen und hängt nur von der Anzahl mit einander verbundener Glieder ab.

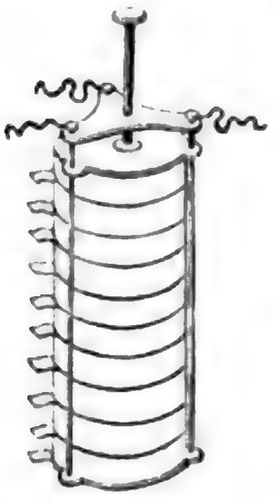
Die zusammengesetzte elektrische Kette wurde zuerst in Form einer Säule aufgebaut, indem man eine Anzahl Zink-Kupferplatten, je das eine Paar von dem andern durch eine mit Flüssigkeit (Wasser, Salzlösung, verdünnte Säure) getränkte Papp- oder Filzscheibe getrennt, auf einander folgen liefs. Zink und Kupfer waren der Bequemlichkeit wegen gewöhnlich zusammengelöthet. Man hat seitdem noch mannichfaltige andere Formen der Zusammenstellung für bequem oder nützlich gehalten. Der Name elektrische Säule ist indessen, ohne Rücksicht auf die Form, für jede Art zusammengesetzter elektrischer Ketten geblieben.

Die beiden Endpunkte einer Säule nennt man ihre Pole, und zwar das Ende, an welchem positive Elektricität abgeleitet werden kann, den positiven Pol (auch wohl Zinkpol, weil nach dieser Seite hin gewöhnlich eine Zinkplatte den Schluss der Säule bildet), das andere Ende,

welches das negative Fluidum liefert, den negativen Pol oder Kupferpol.

Die elektrische Säule ist ein Behälter für beide Elektricitäten. Sie liefert die eine wie die andere in mannichfaltigen Abstufungen der Dichtigkeit und, so lange ihre Wirksamkeit anhält, in aufserordentlich grofser Menge. Als Mittel, das Verhalten der Säule im Gleichgewichtszustande zu studiren, eignet sich vorzugsweise die sogenannte trockene Säule. Dieselbe kann auf folgende Weise verfertigt werden: Blätter von unächtem Gold- und Silberpapier werden mit der Papierseite zusammengeheftet und aus den so erhaltenen Tafeln, die also auf der einen Seite mit einem dünnen Ueberzuge von Zinn, auf der andern mit einem dünnen Ueberzuge von Kupfer versehen sind, Scheiben von beliebigem, z. B. von zwei Zoll Durchmesser, ausgeschnitten. Eine grofse Anzahl, 1000—2000 solcher Scheiben, im lufttrockenen Zustande, je die Zinnseite der einen auf die Kupferseite der andern aufeinandergeschichtet und zwischen zweien etwas gröfseren Metallplatten mittelst Seidenschnüren zusammengehalten, bilden eine trockene Säule. Die Wirksamkeit dieser Geräthschaft gewinnt nichts durch starkes Zusammenpressen der Scheiben. Wesentlich ist es aber, dass Metallfolie und Papier, so wie die zusammengehefteten Papierseiten sich überall auf das Innigste berühren. Es ist leicht einzusehen, dass bei dieser Säule das Papier die Stelle der feuchten Schicht ersetzen soll; da jedoch Papier weit schlechter leitet, als Wasser und wässerige Lösungen, so wird die von einer trockenen Säule abgeleitete Elektricität vergleichungsweise nur langsam wiederersetzt. Man stelle eine trockene Säule, an welcher je von der hundertsten Doppelscheibe eine Zunge desselben Metallpapieres hervorsteht, auf ein Elektrometer. Angenommen der positive Pol sey nach unten gekehrt und man berühre die zweitunterste Zunge mit dem Finger. Die hundert ersten Scheiben bilden dadurch gleichsam eine kleine Säule für sich, deren unteres (positives) Ende mit dem Elektrometer, deren oberes Ende mit der Erde in Verbindung steht. Jenes empfängt folglich Elektricität aus einer Quelle, worin dieselbe bis zum hundertfachen Betrage der erregenden Kraft jedes einzelnen aus Kupfer, Zinn, Papier, Kupfer gebildeten Elektrometers verdichtet ist. Man merke die Gröfse des Ausschlages der Goldblättchen und berühre dann die dritte Zunge (die also die Grenze einer Säule von zweihundert Scheiben bezeichnet), hierauf die vierte, die fünfte u. s. w. Die hierdurch erfolgenden Ablenkungen der Elektrometerpendel werden der doppelten, dreifachen, vierfachen elektrischen Dichtigkeit u. s. w. entsprechen.

Fig. 66.



Die Dichtigkeitszunahmen der Elektricität stehen demnach, ganz so wie es sich theoretisch voraussehen liefs, im geraden Verhältnisse zu der Anzahl gleichartiger Elemente, woraus die Säule zusammengesetzt ist.

Wird der negative Pol ableitend berührt, so zeigt sich an dem positiven Pole die gröfste elektrische Anhäufung, welche durch die Kraft der Säule bewirkt werden kann. Elektricität von derselben Dichtigkeit theilt sich jedem Leiter mit, der mit diesem Pole in Verbindung gesetzt wird, vorausgesetzt nur, dass der Umfang desselben nicht von unbegrenzter Gröfse ist. An allen übrigen Punkten der Säule findet sich ebenfalls nur $+E$, deren Dichtigkeit nach dem negativen Pole hin

Digitized by Google

stufenweise abnimmt. Dreht man die Säule herum, so dass nunmehr der negative Pol auf der Elektrometerplatte ruht, und berührt man den positiven Pol, so erfolgt ein eben so starker Ausschlag als vorher, aber jetzt durch angehäufte — E, deren Dichtigkeit ganz so wie vorher ihr Gegensatz, in arithmetischer Folge nach dem andern Ende hin sich vermindert. Hieraus geht hervor, dass durch die Berührung eines Pols, nicht blofs von diesem, sondern von jedem einzelnen Elemente, eine der ganzen elektrischen Differenz der Säule entsprechende Menge von freier Elektricität fortgeführt worden ist. Diese Differenz, oder die ihr entsprechende Dichtigkeit des elektrischen Fluidums sey $2\ D$.

Man berühre die Mitte der Säule. An dieser Stelle sinkt dadurch die Dichte von D auf 0 herab. Zugleich findet man, dass das freie Fluidum des einen Pols um die Hälfte, nämlich von der Dichtigkeit $2\ D$ bis zu D vermindert worden ist, während an dem andern Pole (an welchem sich vorher keine freie Elektricität vorfand) das ungleichnamige Fluidum ebenfalls mit der Dichtigkeit D zum Vorschein kommt. Jedem Elemente der Säule ist folglich durch die ableitende Berührung des mittelsten Elementes freie Elektricität von der Dichtigkeit D entzogen worden. Auf gleiche Weise lehrt der Versuch, dass durch die Berührung irgend eines andern Punktes der Säule nicht nur dem betreffenden, sondern zugleich jedem andern Elemente freie Elektricität von der an der Berührungsstelle herrschenden Dichte entführt wird, dagegen die ganze elektrische Differenz $2\ D$ stets unverändert bleibt.

Isolirt man die Säule und setzt dann einen isolirten Leiter von begrenztem Umfange mit irgend einem Elemente derselben in Verbindung, so geht eine Menge von Elektricität darauf über, wie wenn dieses Fluidum über den ganzen Umfang der Säule mit einer, derjenigen an der Berührungsstelle gleichen Dichtigkeit verbreitet wäre.

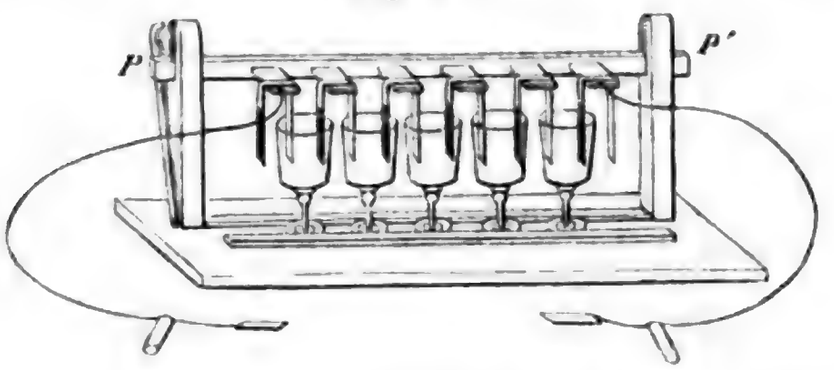
Alle diese Eigenschaften der Säule sind nothwendige Folgen des schon früher betrachteten Verhaltens eines einzelnen elektrischen Paars. Es sey u die Dichtigkeit der freien Elektricität an irgend einem Punkte der Säule; u' die in Folge der Berührung mit einem Körper, dessen elektrische Capacität R seyn mag, veränderte Dichtigkeit an dieser Stelle, so ist, wenn die elektrische Capacität der Säule selbst mit r bezeichnet wird: $(u - u')\ r = u'\ R$. Daher $u' = \frac{u\ r}{R + r}$. Wäre z. B. $R = r$, so entweicht von jedem Elemente eine der Dichtigkeit $\frac{u}{2}$ entsprechende Elektricitätsmenge.

Obschon der Grad elektrischer Verdichtung der durch Zusammensetzung einer genügenden Anzahl Erregerpaare erzielt werden kann, theoretisch betrachtet ohne Grenzen ist, so würde doch, um mittelst einer Säule Elektricität von der Dichte zu gewinnen, wie man sie z. B. auf dem Conductor der Maschine erhält, eine aufserordentlich grofse Anzahl Paare erforderlich seyn. Bei den trockenen Säulen, da sie keinen grofsen Raum einnehmen und ihre Wirksamkeit lange Zeit (unter günstigen Umständen viele Jahre hindurch) anhält, lässt sich die Aufeinanderschichtung sehr vieler Paare am leichtesten bewerkstelligen. Man hat an mehreren Orten solche Säulen aus 8 — 10tausend Paaren zusammengesetzt, deren Wirksamkeit kräftig genug war, um, wenn der eine Pol mit der Hand gefasst wurde, aus dem andern kleine Funken in Menge

ausziehen zu können. Mit Hülfe eines elektrischen Verstärkungsapparates (Franklin'sche Tafel, Condensator) kann man indessen auch die Elektricität kleinerer Säulen bis zum Uebersprungen eines lebhaften Funkens verdichten; und da die von der Säule abgeleitete Elektricität sich mit Schnelligkeit immer wieder ersetzt, so lassen sich solche Versuche oft hinter einander wiederholen.

Elektrische Ketten, aus Metallen und Flüssigkeiten zusammengesetzt, können ohne grofse Umstände nicht sehr viele Glieder enthalten. Die freie Elektricität an ihren Polen äufsert aus diesem Grunde in der Regel (unmittelbar) selbst auf die empfindlichsten Goldblattelektrometer keine sichtbare Wirkung. Um das statische Verhalten einer nassen Säule zu prüfen, lässt sich daher der Condensator nicht entbehren. Fig. 67 zeigt eine kleine zusammengesetzte Kette, die so eingerichtet ist, dass vermittelst Leitungsdrähten jedes Glied derselben für sich, oder

Fig. 67.



auch mehrere oder alle Glieder zusammen mit dem Condensator verbunden werden können. Sämmtliche zusammengelöthete Zink- und Kupferstreifen hängen auf hervorstehenden, gefirnissten Zungen einer Latte PP', die zwischen Einschnitten der Pfeiler P und P' auf und nieder beweglich ist. Die Metalle können auf diese Weise gleichzeitig in die Flüssigkeiten eingetaucht und gleichzeitig wieder herausgenommen werden; eine Anordnung, welche deshalb nothwendig ist, weil nasse Säulen nur kurze Zeit in voller Wirksamkeit bleiben. Je ein Kupferstreifen mit dem Zinkstreifen des folgenden Paars tauchen in die Flüssigkeit desselben Becherglases, wodurch die Ordnung: Zink, Kupfer, Flüssigkeit, Zink u. s. f. hergestellt wird. Die Elektricität an den Polen dieser Säule, die mit Bequemlichkeit aus nicht mehr als 20—30 Gliedern bestehen kann, ist so schwach, dass das Holz im lufttrockenen Zustande als vollkommener Nichtleiter dafür angesehen werden kann.

Wird der Condensator nach einander durch ein, zwei, drei und mehr Paare geladen, so findet man, was sich bei der trockenen Säule schon durch die unmittelbare Einwirkung auf das Elektrometer gezeigt hat, dass die Ladungen der Anzahl der Paare proportional sind, und dass also die elektrische Differenz von einem Paare zum andern sich stufenweise vergröfsert. Es ist bei diesen Versuchen ganz gleichgültig, ob die Leitungsdrähte beide oder ob nur einer derselben isolirt zu dem Condensator geführt wird. Man sieht hieraus, dass die elektrische Differenz der ganzen Kette, gleich wie die eines einzigen Gliedes derselben, eine beständige Gröfse ist.

Wird irgend ein Glied der Kette in verkehrter Ordnung eingeschaltet, d. h. in der Reihe: Kupfer, Zink, Flüssigkeit, Zink, Kupfer; so ist die elektromotorische Kraft desselben derjenigen des übrigen Theils

der Kette entgegengesetzt, und hebt folglich einen Theil davon auf. Z. B. eine Säule von 20 Paaren, worunter das eine verkehrt eingesetzt ist, besitzt die elektrische Differenz von nur 18 Paaren.

Die elektrische Kraft der Säule ändert sich begreiflicher Weise auch mit der Natur der Stoffe, woraus sie gebildet ist. Vertauscht man z. B. das Kupfer mit Platin oder besser noch mit Kohle, so vergrößert sich unter sonst gleichen Verhältnissen die elektrische Differenz, weil diese Körper in der Spannungsreihe weiter als das Kupfer von dem Zink entfernt liegen.

Die Beschaffenheit der Flüssigkeit ist nicht weniger von Bedeutung, weil verschiedene Flüssigkeiten auf die eingetauchten Metalle eine sehr ungleiche elektrische Einwirkung äußern. Z. B. das Platin wird vom Wasser in geringem Grade negativ, von verdünnter Schwefelsäure aber, und mehr noch von Salpetersäure positiv erregt. Das Zink wird negativ bei der Berührung mit Wasser und Säure. In einer Kette nach der Ordnung: Zink, Platin, Wasser, Zink, zusammengestellt, ist folglich die Einwirkung zwischen Platin und Wasser derjenigen der übrigen Stoffe entgegengesetzt. Vertauscht man aber das Wasser mit Säure, so addirt sich die elektromotorische Thätigkeit der letzteren auf das Platin zu den an den übrigen Contactstellen stattfindenden Erregungen. Die elektrische Differenz muss daher wachsen.

Die Flächengröße der in Berührung stehenden Leiter hat keinen Einfluss auf die Stärke der bewegenden Kraft einer Säule oder auf die an ihren Polen hervortretende elektrische Differenz; denn die Stärke der Erregung an jeder Contactstelle hängt nicht von der Anzahl Berührungspunkte, sondern lediglich von der chemischen Natur der in Berührung stehenden Stoffe ab. Mit der Zahl der Berührungspunkte vermehren sich aber die Uebergangsstellen für das erregte elektrische Fluidum; wenn unvollkommene Leiter, wie Flüssigkeiten, Bestandtheile einer Kette bilden, äußert daher die Flächengröße einen wesentlichen Einfluss auf die Schnelligkeit, womit die entladene Säule ihre frühere Ladung wieder annimmt. Man begreift demnach; dass, um recht große Mengen von Elektricität mittelst einer elektrischen Kette in Bewegung setzen zu können, es nothwendig wird, Metallflächen (z. B. Zink und Kupferstreifen) von bedeutendem Umfange, einander gegenüber in die Flüssigkeit einzutauchen, ungeachtet die Wirkung auf das Elektrometer nicht im Geringsten dadurch verstärkt werden kann. Mannichfaltig veränderte Formen, die man im Laufe der Zeit der elektrischen Säule gegeben hat, sollten hauptsächlich bezwecken, für die entwickelten Elektricitäten aus dem Raume der Säule selbst einen möglichst erleichterten Abfluss zu gewinnen.

Die elektrische Spannung an den Endpunkten selbst der größten nassen Säulen, die man bis jetzt erbaut hat, ist so gering, dass die dünnste messbare Luftschicht den Uebergang beider Elektricitäten zu einander vollkommen unterbricht. Im Augenblicke der Verbindung oder Trennung beider Pole zeigt sich gleichwohl die Erscheinung eines Funkens. Um diesen Schliefsungs- oder Trennungs-Funken bei einer kleinen und nur aus wenigen Paaren bestehenden Säule sichtbar zu machen, ist es nöthig, den Uebergang der Elektricität von einem Ende zum andern durch gut leitende Spitzen zu vermitteln. Man pflegt an der Kupferplatte des einen Pols eine Vertiefung anzubringen, groß genug, um einen dicken Tropfen Quecksilber aufnehmen zu können. In diesen wird dann ein dünner, am andern Pole angelötheter Kupfer- oder Platindraht ein-

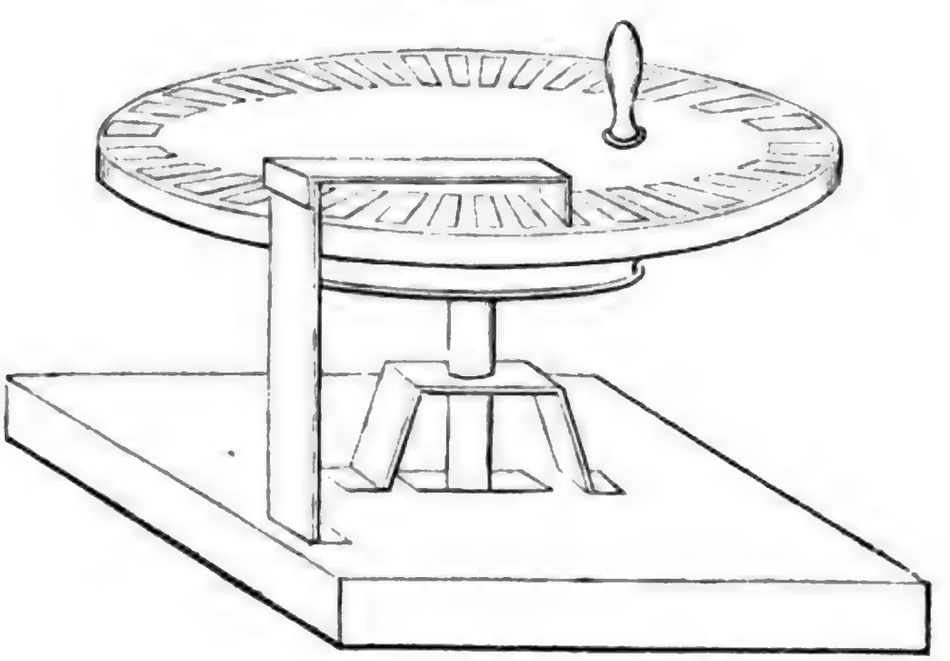
Digitized by Google

getaucht und wieder herausgezogen. Jede solche Schliefsung oder Trennung der Säule bewirkt einen Funken.

Viele und grofse Paare erzeugen, oftmals hinter einander, Funken von so lebhaftem Glanze, dass sie mitten in der Flamme einer Kerze sichtbar bleiben. Uebrigens hat man gefunden, dass wenige recht grofse Paare das Auftreten starker Funken weit mehr begünstigen, als eine gröfsere Anzahl von kleinem Umfange. Aus dem Allen lässt sich die Folgerung ziehen, dass der Schliefsungs- und Trennungsfunken weniger eine stark gespannte Elektricität als vielmehr recht grofse Elektricitätsmengen erfordert.

Wenn man beide Pole gleichzeitig mit den (durch Salzwasser befeuchteten) Fingern berührt, empfindet man im ersten Augenblicke einen eigenthümlichen Nervenreiz, der, unter dem Einflusse einer sehr starken Säule bewirkt, der Empfindung eines schwachen elektrischen Schlages ganz ähnlich ist. Dieser Reiz ist nur momentan, selbst wenn die Berührung fortdauert. Aber jede Wiederholung des Versuchs, so oft und so schnell hinter einander es geschehen mag, erneuert die Empfindung; und diese Eindrücke in schneller Folge auf einander lassen sich bis in's Unerträgliche steigern. Dabei bemerkt man in den Theilen des Körpers, die als Verbindungsglied beider Pole der Kette dienen, eine zitternde Bewegung und ein fortdauerndes Zusammenziehen und Wiederausdehnen der Muskeln. Zur Anstellung dieser Versuche eignet sich vorzugsweise das von Neeff ersonnene Blitzrad. (Pogg. Ann. 36, S. 352.) Eine horizontale Kupferscheibe (Fig. 68) $1\frac{1}{2}$ Linie dick, $6\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser, dreht sich um eine

Fig. 68.



verticale Axe, die, ebenfalls von Kupfer, mit der Scheibe aus einem Stücke besteht. Ein Messingbügel, der auf einem Brette befestigt ist, hält sie in ihrer Richtung. In der Mitte hat dieses Brett eine Vertiefung, mit Kupfer ausgefüttert, worin die conisch zugespitzte Axe sich dreht, und in welche etwas Quecksilber gegossen wird, um mittelst des eingesenkten Leitungsdrahtes eine innige metallische Verbindung des einen Pols einer Säule mit der horizontalen Scheibe zu bewerkstelligen. Am Rande der Scheibe sind 36 Oeffnungen angebracht, von $3-4\frac{1}{2}$ Lin. Breite und in der Richtung der Radien 10 Lin. Länge; sie sind sämmtlich mit har-

tem glatten Holze ausgefüllt und lassen zwischen sich nur schmale metallische Uebergänge. Seitwärts befindet sich ein 7 Linien breiter, ½ Linie dicker Kupferstreifen, dessen eines Ende auf einem Fufse von erforderlicher Haltbarkeit befestigt ist, während das andere umgebogene Ende auf dem Rande der Scheibe, so wie die Figur zeigt, ruht. Mit diesem Streifen wird der andere Pol der Säule verbunden. — Man sieht, dass in Folge dieser Anordnung bei jeder Umdrehung der Scheibe die elektrische Kette 36mal geschlossen und wieder geöffnet wird. Da nun in jeder Secunde leicht mehrere Umdrehungen stattfinden können, so kann man es leicht dahin bringen, diese Abwechselungen äufserst schnell auf einander folgen zu lassen. Jede Schliefsung oder Trennung bewirkt den Uebergang eines Funkens, daher bei Anwendung starker Säulen und bei schneller Umdrehung ein ununterbrochener Strom glänzenden Lichtes von den Entladungsstreifen zu der Scheibe überzutreten scheint.

Um mit diesem Apparat den elektrischen Nervenreiz zu verstärken, fülle man zwei Becher von Metall mit schwach gesäuertem oder Salzwasser und verbinde den einen vermittelst eines Leitungsdrahtes mit dem Blitzrade, den andern mit dem Pole einer kräftigen elektrischen Säule, deren anderes Ende mit dem andern Ausgangspunkte des Blitzrades in Verbindung steht. Man taucht dann die Finger zugleich in beide Becher, während die Scheibe gedreht wird. Man hat es ganz in seiner Gewalt, durch Vergröfserung und Vermehrung der elektrischen Paare, so wie, bis zu einer gewissen, sehr bald erreichten Grenze hin, durch Beschleunigung der Umdrehung, den Effect beliebig zu verstärken.

Auf die empfindlicheren Theile des Organismus äufsert schon die mittelst der gewöhnlichen elektrischen Werkzeuge gar nicht wahrnehmbare, von der elektromotorischen Thätigkeit eines einzigen Erregerpaars abstammende Elektricität einen unverkennbaren und oft sogar sehr auffallenden Einfluss. Man lege die breite Fläche eines silbernen Löffels auf die Zunge und berühre mit der Zungenspitze ein Stück Zink, dessen anderes Ende mit dem Stiele des Löffels in Berührung steht. Man wird sogleich einen eigenthümlichen, stechenden, säuerlichen Geschmack empfinden, der nicht zur Natur des Zinks gehört, denn er verschwindet, so wie man die Berührung beider Metalle unterbricht. Derselbe Geschmack wird empfunden, wenn man das Zinkende des Erregerpaars mit der Zungenspitze berührt, das Silberende mit durch Salzwasser befeuchteten Fingern ergreift. Auch die Berührung der Zunge mit dem Zink ist zur Hervorbringung dieser Erscheinung nicht wesentlich. Man gieſse Wasser in eine kleine Schale von Zink und berühre die Oberfläche der Flüssigkeit mit der Zunge, während man den mit feuchten Fingern gefassten Löffel an die Aufsenwand der Schale hält; sogleich wird der säuerliche brennende Geschmack entstehen.

Man halte ein Stück reines Zink zwischen die Augenlider. So oft man dasselbe mit einem Stücke Silber, das mit feuchten Fingern gehalten wird, berührt, oder die Verbindung wieder trennt, bemerkt man vor den festgeschlossenen Augen einen Lichtblitz.

Man lege auf die Mitte einer ziemlich grofsen Zinkscheibe einen Thaler und auf diesen einen Blutegel. So wie dieser, im Begriffe herunterzukriechen, mit dem Zink in Berührung kommt und dadurch die Kette schliefst, wird er convulsivisch zurückprallen. Aehnliche Muskelcontractionen hat man bei vielen Thieren hervorgebracht; bei einzelnen Gliedmafsen sogar noch eine kurze Zeit nach dem Tode. Kaltblütige Thiere,

insbesondere Frösche, behalten ihre elektrische Erregbarkeit noch Stunden lang nach dem Tode. Froschschenkel, bei welchen die Nerven bloſsgelegt sind, zeigen gegen jede elektrische Einwirkung einen so hohen Grad der Empfindlichkeit, dass man sie früher als das geeignetste Hülfsmittel zur Wahrnehmung elektromotorischer Thätigkeit benutzt hat.

Der elektrische Nervenreiz gab die erste Veranlassung zur Entdeckung der Berührungselektricität. Diese Entdeckung ist im Jahre 1790 von Aloysius Galvani, Professor der Anatomie zu Bologna, ganz zufällig gemacht worden. Er bemerkte, dass präparirte Froschschenkel, die mittelst kupferner Haken an einem eisernen Gitter aufgehängt waren, in Zuckungen geriethen, sobald sie mit dem Eisen in Berührung kamen; und da er schon früher die Beobachtung gemacht hatte, dass ähnliche Zuckungen oder Muskelzusammenziehungen durch die Maschinenelektricität beim Durchgange durch die Nerven eines eben erst getödteten Frosches bewirkt wurden, so verfiel er sogleich auf die Idee, dass auch bei der neuen Erscheinung, die sich ihm darbot, die gleiche Wirkung durch die gleiche Ursache hervorgerufen sey. Nach seiner Vorstellung bildete aber der thierische Organismus selbst die Quelle dieser Elektricität; er dachte sich Nerven und Muskeln, ähnlich den Belegungen einer Leydener Flasche, mit entgegengesetzten Elektricitäten beladen, deren Uebergang zu einander durch den metallischen Leiter vermittelt werde. Galvani's Entdeckung verbreitete sich sehr schnell, und die von ihm hypothetisch angenommene thierische Elektricität wurde Galvanismus, auch Galvanische Elektricität genannt. Galvani's Hypothese wurde indessen von Alexander Volta in Pavia, im Jahre 1797 auf das Bestimmteste widerlegt, indem er bewies, dass zur Hervorbringung galvanischer Erscheinungen eine Combination von wenigstens drei verschiedenartigen zu einer in sich selbst zurückkehrenden Kette verbundenen Leitern erforderlich sey. Zwei davon, oder auch nur einer dürfen Metalle seyn; das thierische Glied, z. B. ein präparirter Froschschenkel, bildet den dritten. Volta zeigte dann mittelst des Strohhalm-Elektrometers und des von ihm erfundenen Condensators, dass die Berührungsstellen verschiedenartiger Leiter die eigentliche Quelle dieser Elektricität sind, welche Galvani irriger Weise in dem thierischen Organismus suchte und in welcher er, so wie nach ihm viele seiner Anhänger, das eigentliche Princip der Lebensthätigkeit entdeckt zu haben hofften. Zwei Körper, an deren Contactstelle der elektrische Zersetzungsprocess vorgeht, nannte Volta einen Elektromotor; er wies zuerst nach, dass irgend zwei verschiedenartige Leiter, in Berührung gebracht, die Stelle eines Elektromotors übernehmen, so wie dass diese ihre wechselseitige Einwirkung erst mit der Trennung wieder aufhört. Er bemerkte, dass die Körper hinsichtlich ihrer Erregungsfähigkeit sich gleichwohl auf zwei wesentlich verschiedene Weisen verhalten, und theilte demnach die Leiter der Elektricität in zwei Klassen. Als Leiter der ersten Klasse bezeichnete er die Metalle, Kohle, Graphit, Braunstein, kurz die in der Spannungsreihe enthaltenen Körper. Zur zweiten Klasse gehören alle übrigen, namentlich die flüssigen Leiter. Volta erklärte, warum die Leiter der ersten Ordnung, zu einem Ringe, nämlich zu einer in sich selbst zurückkehrenden Kette verbunden, ihre Wirkungen wechselseitig zernichten, und bewies, dass die Möglichkeit, einen Kreislauf, d. h. einen wechselseitigen Uebergang der erregten Elektricitäten zu einander in der geschlossenen Kette hervorzubringen, wesentlich an die Eigenschaft der flüssigen Leiter geknüpft ist,

keine Stellung in der Spannungsreihe einzunehmen. Die richtige Einsicht in dieses Verhalten führte Volta bald auf den Gedanken, durch Zusammenstellung mehrerer Paare eine verstärkte Elektricität zu gewinnen; und so entstand der zusammengesetzte elektromotorische Apparat, welcher nach dem Namen seines Erfinders Volta'sche Säule oder Batterie genannt wurde. Er selbst schon hielt sich übrigens nicht ausschliefslich an die Form der Säule, sondern gebrauchte auch die Fig. 67 dargestellte Abänderung seines Apparates, den sogenannten Becherapparat. Trockene Säulen wurden einige Jahre später, wie es scheint, zuerst von Ritter erbaut. Delüc und noch später (1816) Zamboni haben von Neuem die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, indem sie dieselben zur Hin- und Herbewegung eines Pendels zwischen beiden Polen benutzen. Die trockene Säule wird daher sehr häufig nach dem einen oder andern, insbesondere nach dem letzteren dieser Physiker benannt.

Ungeachtet die Hypothese der galvanischen Nerven-Elektricität, Volta's scharfsinnigen experimentellen Forschungen gegenüber ihren Boden verlor, so ist doch der Name Galvanismus (siehe diesen Artikel) bis auf die neueste Zeit beibehalten worden. Gegenwärtig bezeichnet man aber damit hauptsächlich: die bewegte Elektricität oder den Kreislauf in der elektrischen, auch sogenannten galvanischen Kette. Daher die Ausdrücke: galvanische Wirkungen, galvanische Erscheinungen, für Wirkungen und Erscheinungen in der geschlossenen elektrischen Kette.

Weniger üblich, aber doch hier und da angewendet ist der Name Volta'sche Elektricität statt Berührungselektricität, oder der durch die Säule verstärkten Berührungselektricität.

Was den weiteren Verlauf des wissenschaftlichen Kampfes über den Ursprung des Galvanismus betrifft, so vergleiche man die Artikel: chemisch-elektrische Theorie und Contact-Theorie. *B.*

Elektricität durch Berührung s. Elektricität S. 834.

Elektricität durch Reibung s. Elektricität S. 832.

Elektricität, Galvanische, s. Galvanismus.

Elektricität, Volta'sche, gleichbedeutend mit Elektricität durch Berührung.

Elektrische Batterie s. elektrische Flasche.

Elektrisches Licht. Die Entstehung des elektrischen Lichtes ist immer die Folge eines durch den Widerstand schlechter Leiter erschwerten Uebertritts beider Elektricitäten zu einander. Dasselbe zeigt sich am charakteristischsten, wenn die Entladung der sich anhäufenden Elektricitäten so lange ganz oder doch beinahe ganz aufgehalten ist, bis sie eine zur Ueberwindung des Hindernisses hinlänglich grofse Spannung erreicht haben. Die plötzlich eintretende Entladung ist dann immer von einer augenblicklichen mehr oder weniger lebhaften Lichterscheinung, dem elektrischen Funken, begleitet. Der Funke wird unter diesen Umständen, beim plötzlichen Durchgange der Elektricität durch Wasser, Oel, Alkohol, insbesondere aber bei der Entladung durch gasförmige und dampfförmige Körper erhalten.

Das eigentliche Wesen des elektrischen Funkens ist bis jetzt nicht

genügend aufgeklärt; als ausgemacht lässt sich jedoch annehmen, dass das Leuchten desselben die Folge eines Erglühens materieller Theile ist, denn der Funkenübergang ist stets von einer nachweisbaren und oft sehr beträchtlichen Wärmeentbindung begleitet. Man erkennt dies unter anderen daraus, dass brennbare Gasgemenge von den durchschlagenden Funken wenigstens bis zu ihrer Entzündungstemperatur erhitzt werden können. Das Leuchten des elektrischen Funkens hat insofern einige Analogie mit dem durch die elektrische Entladung bewirkten Erglühen von Kohlenspitzen und dünnen Metalldrähten, deren Masse bei an und für sich guter Leitfähigkeit zu gering ist, um sehr grofse Elektricitätsmengen ohne Aufenthalt durchlassen zu können.

Mehrere Physiker sind der Meinung, dass bei dem Uebersprungen des Funkens die Lufttheile selbst in den glühenden Zustand versetzt würden; andere halten für wahrscheinlicher, dass das elektrische Licht durch glühende fortgeführte Theilchen des Leiters, aus dem es hervorbricht, entstehe. Für die erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dass die Färbung des elektrischen Lichtes in verschiedenartigen Gasen und Dämpfen nicht immer gleich bleibt, so wie dass der Glanz desselben in verdichteter Luft sich vermehrt, in verdünnter Luft aber abnimmt.

Man hat lange Zeit geglaubt, dass der Funke immer von dem positiv elektrisirten Leiter zu dem negativen übergehe. Durch Versuche von Wheatstone ist es jedoch jetzt aufser Zweifel gesetzt, dass bei dem Entladungsschlage einer elektrischen Batterie der Funke gleichzeitig von beiden Belegungen ausbricht (Pogg. Ann. Bd. 34, S. 464). Derselbe Physiker hat auch die Zeitdauer des elektrischen Funkens zu bestimmen gesucht, und hat gefunden, dass bei der Entladung stark gespannter Elektricität die Dauer des Funkens weniger als ein Milliontel einer Secunde beträgt. Die Dauer der Lichterscheinung, wenn auch immer noch aufserordentlich kurz, wird doch bemerkbar verlängert, wenn der elektrische Strom vor der Entladung unvollkommene Leiter durchdringen oder zwischen Spitzen übergehen muss. Gleichbleibende Bewegungshindernisse vorausgesetzt, vermindert sich die Zeit der Entladung und wahrscheinlich auch die Dauer des Funkens bei zunehmender Dichtigkeit der angehäuften Elektricität.

Der Glanz des elektrischen Lichtes wächst mit der Menge und Dichtigkeit der (immer durch dieselbe Luftschicht und zwischen denselben Körpern) sich entladenden Elektricität. Die Länge des Funkens, die Schlagweite, steht im geraden Verhältnisse zur Dichtigkeit der elektrischen Anhäufung; z. B. von einer beliebig gewählten Stelle des Conductors der Maschine lassen sich zwei-, dreimal so lange Funken ziehen, wenn die über die Oberfläche des Conductors verbreitete Elektricitätsmenge sich verdoppelt oder verdreifacht hat. Die Schlagweite ist aber auch von der Gestalt der einander gegenüberstehenden Leiter abhängig. Zwischen Kugeln von grofsem Durchmesser ist sie am kleinsten. Sie nimmt zu, wenn einer grofsen Kugel eine kleinere entgegengestellt wird; die Funken sind aber dann weniger glänzend und bei der gröfsten möglichen Schlagweite von zickzackiger Gestalt. Um aus dem Conductor einer Elektrisirmaschine Funken von möglichst grofser Länge auszuziehen, muss (Riefs) der 2 — 3 zölligen Endekugel des Conductors eine grofse, z. B. 9 zöllige Metallscheibe genähert werden.

Aus dem negativen Conductor der auf gewöhnliche Weise eingerichteten Elektrisirmaschine lassen sich keine so lange Funken ausziehen, als aus dem positiven; weil die sich anhäufende — *E* wegen der Nähe der über die Glasfläche ausgebreiteten + *E* keine so grofse Spannung gewinnen kann, als die + *E* des positiven Conductors, obschon beide immer in gleicher Menge entwickelt werden müssen.

In verdünnter Luft vermehrt sich die Schlagweite des Funkens fast in geradem Verhältnisse zu der Verdünnung. Wenn man aus einem Glascylinder von beliebiger Länge, der an beiden Enden durch Metallfassungen hermetisch geschlossen ist, die Luft so weit entfernt, als es mittelst einer guten Luftpumpe möglich ist, wenn man sodann das eine Ende dieses Rohrs in die Hand nimmt, das andere an den Conductor der Maschine hält, so geht der elektrische Strom durch die ganze Länge des Rohrs, unter Entwicklung eines matten, bläulichen Lichtes, das den ganzen inneren Raum ununterbrochen zu erfüllen scheint, so lange die Maschine im Gange bleibt. Wheatstone hat jedoch bestimmt nachgewiesen, dass diese Lichterscheinung nicht continuirlich, sondern eine Folge einzelner Blitze ist. Man sieht hieraus, dass der Durchgang nicht ganz ohne Widerstand stattfindet. Um den Glanz dieser Lichtentwicklung möglichst lebhaft zu machen, muss man das luftleere Rohr 1 bis 2 Linien von dem Conductor entfernt halten, so dass die Elektricität nur in Form von Funken überströmen kann. — Durch die von Luft ganz freie Barometerleere bewegt sich die Elektricität ebenfalls mit Leichtigkeit, aber unter Entwicklung eines grünlichen Lichtes, das man dem Erglühen von Quecksilberdämpfen zuschreibt.

Wenn der Zusammenhang eines metallischen Leiters, durch welchen Elektricität von ziemlich starker Spannung sich fortpflanzen muss, an verschiedenen Stellen unterbrochen ist, so entsteht an jeder dieser Trennungsstellen ein Funke. Wird z. B. ein schmaler Stanniolstreifen mit einem scharfen Messer, so wie die Figur zeigt, ausgeschnitten, so

wird an jedem Durchkreuzungspunkte zweier Schnitte während des Durchganges der Elektricität ein Funke sichtbar. Führt man daher einen in dieser Weise ausgeschnittenen Stanniolstreifen in einer Schraubenlinie um eine Glasröhre herum, oder bildet man damit auf einer Glastafel beliebig gestaltete Figuren, berührt man das eine Ende derselben mit dem Finger und hält das andere an den elektrisirten Conductor, so treten im verdunkelten Zimmer durch die zwischen den verschiedenen Trennungsstellen überschlagenden Funken alle Windungen des metallischen Streifens hervor. *B.*

Elektrische Pistole. Eine physikalische Spielerei, die auf der Eigenschaft eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemenges, durch den elektrischen Funken entzündet und, in Folge der bei der Verbrennung erzeugten hohen Temperatur, stark ausgedehnt zu werden, beruht. Ein Rohr von Holz oder lackirtem Blech ist am einen Ende zu, am andern mit einem Korkstöpsel verschliefsbar. Ungefähr in der Mitte desselben gehen zwei einander gegenüberstehende Metalldrähte, die aufsen in Kugeln endigen, isolirt in den innern Raum ein. Ist nun dieser Raum mit dem erwähnten Gasgemenge, oder auch nur mit Luft und Wasserstoff

Digitized by Google

gefüllt und lässt man zwischen beiden Drähten den elektrischen Funken durchschlagen, so wird der Stöpsel mit einem Knalle herausgetrieben.

B.

Elektrische Kette, gleichbedeutend mit Galvanischer Kette. Siehe Elektricität Seite 839.

B.

Elektrische Flasche; Verstärkungsflasche; auch Leydener oder Kleist'sche Flasche. Eine Geräthschaft, welche dazu dient, die elektrische Capacität eines Leiters zu vergrößern, ohne doch verhältnissmäßig seine Oberfläche zu erweitern.

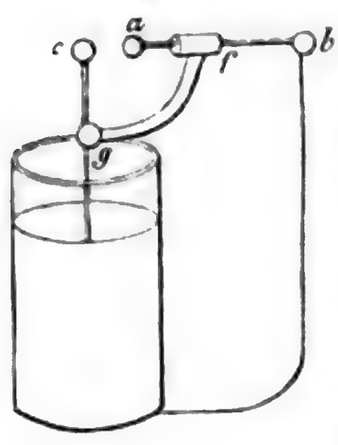
Man denke sich eine dünne Glasscheibe auf beiden Seiten, bis etwa zwei Zoll vom Rande abstehend, mit Zinnfolie belegt. — Man verbinde die eine Belegung (*A*) mit dem positiven Conductor einer Elektrisirmaschine; freie $+E$ wird sich darauf ansammeln und durch das Glas vertheilend auf die andere metallische Belegung (*B*) einwirken. $+E$ kann folglich auch von dieser abgeleitet werden, während die früher damit vereinigt gewesene $-E$ durch die $+E$ der Belegung *A* gebunden wird. Die elektrische Bindung ist aber wechselseitig. Die auf *A* angesammelte $+E$ verliert daher, in der Richtung gegen den Conductor hin, ebenfalls einen Theil ihres Repulsionsvermögens. Folglich neuer Zudrang von $+E$ von dieser Seite her; und von Neuem kann auch aus der Belegung *B* ein Funken gezogen werden, und so fort, bis das auf der Belegung *A* erforderliche, durch die Dicke des Glases bedingte Uebergewicht an freier Elektricität das Maximum der Dichtigkeit, welche dem Conductor an dieser Stelle überhaupt ertheilt werden kann, angenommen hat. Auf der belegten Glasscheibe kann also, bei gleicher Flächengröfse, eine ungleich größere Menge von Elektricität angehäuft und verdichtet werden, als auf dem Conductor, ohne dass doch ihr Repulsionsvermögen und mit diesem ihr Bestreben zu entweichen sich vergrößert hat. Uebrigens erkennt man zugleich, dass die ganze Menge der auf diesem Wege gesammelten Elektricität mit der auf dem Conductor zur Zeit des Versuches zu bewirkenden elektrischen Dichtigkeit in geradem Verhältnisse steht.

Wird die Belegung *B* während des Betriebes der Maschine in leitende Verbindung mit der Erde oder mit dem negativen Conductor gesetzt, so müssen die eben beschriebenen Wirkungen in unausgesetzter Folge eintreten. Man bemerkt dann, dass die Belegung *A*, die mit dem positiven Conductor in Berührung steht, anfangs fast alle Elektricität desselben aufnimmt, so dass das Henley'sche Elektrometer nur einen sehr geringen Ausschlag giebt. Die Spannung steigt aber allmälig und erreicht nach einigen Umdrehungen dieselbe Größe, die ohne die Gegenwart der belegten Scheibe hätte eintreten müssen. Das Maximum der Ladung ist dann eingetreten. Durch Annäherung eines Leiters kann man abwechselnd aus der einen und andern Belegung einen Funken ziehen, dessen Stärke dem jedesmaligen Uebergewichte an freier Elektricität entspricht. Wird ein guter Leiter, der mit der einen Belegung in unmittelbarer Berührung steht, der andern Belegung genähert, so treten bei einem gewissen Abstande, welcher je nach der Größe der Spannung verschieden ist und die Schlagweite genannt wird, beide angesammelten Elektricitäten auf einmal zu einander über. Dieser Uebergang, der elektrische Schlag, ist von einem weit stärkeren Funken, als ihn der Conductor liefern kann und einem verhältnissmäßig starken

Knalle begleitet. Häufig gehen beide Fluida schon während der Ladung und bevor noch das Maximum der Spannung erreicht ist, plötzlich vollständig zu einander über. Eine solche freiwillige Entladung findet Statt, wenn der nicht belegte Rand der Glastafel nicht breit genug, oder nur unvollkommen trocken, oder aus irgend einem andern Grunde nicht isolirend genug ist. Gewöhnlich treten bei der Entladung die beiden angehäuften Elektricitäten, selbst wenn die Belegungen einen Augenblick in metallischer Verbindung standen, nicht vollständig zu einander über. Das Bestreben beider Principe, einander so nahe wie möglich zu kommen, bewirkt nämlich, dass sie sich während der Ladung nicht sowohl in den Metallbelegungen als vielmehr in den Glasflächen darunter ansammeln. Die metallische Hülle mit dem Glase in inniger Berührung, dient dann gleichsam nur, um im Augenblicke der Verbindung beider Belegungen, den gleichzeitigen Abfluss der Elektricität von allen Punkten, wo sie sich eingenistet hatte, zu vermitteln. Der Rücktritt beider Flüssigkeiten aus dem Glase geht gleichwohl nicht ohne Widerstand vor sich, und so erklärt es sich, dass die vollständige Entladung eine gewisse messbare Zeit erfordert, während der die Stanniolflächen in leitendem Zusammenhange bleiben müssen. Daher findet man fast immer, dass nach der ersten Entladung noch eine zweite schwächere und zuweilen selbst noch eine dritte und vierte erhalten werden kann. Die beschriebene Vorrichtung wird die Franklin'sche Tafel genannt.

Die Leydener oder Verstärkungs-Flasche ist nur eine veränderte, für den Gebrauch bequemere Form der Franklin'schen Tafel. Ein Glasgefäfs von dünnem Glase und weiter Oeffnung, z. B. ein Zuckerglas wird innen und aufsen bis zu 2 Zoll vom oberen Rande abstehend mit Zinnblatt bekleidet. Den unbelegt bleibenden Glasstreifen bestreicht man, um ihn möglichst isolirend zu machen, mit Schellackfirniss. Vom Boden der Flasche erhebt sich bis zu einigen Zollen über den Rand derselben ein dicker Metalldraht, der oben mit einem Knopfe versehen ist; sein Zweck ist die leitende Verbindung mit der innern Belegung zu erleichtern. Die Gröfse einer Leydener Flasche oder richtiger die Gröfse des metallischen Ueberzugs richtet sich nach der Kraft der Elektrisirmaschine. Mittelst kräftig wirkender Maschinen können Flaschen von 10 und mehr Quadratfufs Belegung durch wenige Umdrehungen vollständig geladen werden. Statt solcher grofser Glasgefäfse gebraucht man besser mehrere kleinere, deren äufsere Belegungen sämmtlich mit der Erde in Verbindung stehen, während die zu den inneren Belegungen führenden Drähte zu einem einzigen leitenden Systeme verbunden werden können. Eine derartige Verbindung mehrerer Verstärkungsflaschen wird eine elektrische Batterie genannt.

Fig. 69.



Eine besondere Art elektrischer Flasche (Fig. 69.) wird nach ihrem Erfinder Lane'sche oder nach ihrem Gebrauche Maafsflasche genannt. An dem von der inneren Belegung hervorgehenden Drahte ist ein gebogener Glasstab *gf* befestigt, der einen Draht *ab* trägt, welcher an beiden Enden mit Kugeln versehen ist. Dieser Draht ist in der Hülse, welche ihn hält, ver-

schiebbar; die Kugel *a* kann dadurch dem Knopfe der Flasche zu beliebigen messbaren Abständen genähert werden, während die Kugel *b* mit der äufseren Belegung in leitender Verbindung steht.

Man bringe die innere Belegung dieser Flasche in einen ununterbrochenen Zusammenhang mit dem ersten Conductor einer Elektrisirmaschine, die äufsere Belegung, so wie den negativen Conductor der Maschine in möglichst gut leitende Verbindung mit der Erde, stelle die Kugeln *a* und *c* auf einen ganz geringen Abstand, z. B. nur auf 1 Linie Entfernung von einander, und setze die Maschine in regelmäfsigen Betrieb. Zwischen beiden Kugeln wird sehr bald ein Funken überspringen, d. h. es wird eine Entladung der Flasche stattfinden, lange bevor sich Elektricität von bedeutender Dichtigkeit auf dem Conductor anhäufen und dadurch den Zutritt neuer Elektricitätsmengen von der Glasfläche aus verhindern konnte. Während dieser Zeit muss daher alle oder doch fast alle durch die Maschine erzeugte positive Elektricität in die Maafsflasche übergegangen und durch deren Entladung in den natürlichen Zustand zurückgeführt worden seyn. Die für eine gewisse Anzahl Umdrehungen stattfindenden Entladungen der Mafsflasche geben folglich einen Anhalt für die Menge der Elektricität, welche zur Zeit der Beobachtung durch die Maschine erregt werden konnte. Die Kugeln, zwischen welchen die Funken überspringen, müssen stets metallisch rein erhalten werden, weil nur unter dieser Bedingung die Anzahl der Entladungen mit der sich entladenden Elektricitätsmenge vergleichbar bleibt.

Riefs (Pogg. Ann. 40. S. 321.) hat ein Verfahren angegeben, um mittelst der Lane'schen Flasche die Stärke der Ladung einer elektrischen Batterie zu messen. Die äufsere Belegung der Batterie wird isolirt und mit dem Innern der Maafsflasche leitend verbunden. Die äufsere Belegung der letzteren steht in vollkommen leitendem Zusammenhange mit der Erde. Bringt man nun den ersten Conductor in unmittelbare Verbindung mit dem Innern der Batterie und setzt die Maschine in Bewegung, so strömt ein Quantum Elektricität zu der inneren Belegung der Batterieflaschen und bindet eine verhältnissmäfsige Menge des ungleichnamigen Fluidums der äufseren Belegung; eine genau eben so grofse Menge gleichnamige Elektricität geht von der äufseren Belegung fort und verbreitet sich über alle damit verbundenen Leiter, hauptsächlich aber über das Innere der Maafsflasche. Durch die Entladung der letzteren wird dann diese ganze Ableitung der Batterie in den natürlichen Zustand zurückgeführt, so vollständig, dass auf der äufseren Belegung mittelst der Prüfungsscheibe keine Spur von freier Elektricität zu entdecken ist. Diese Wirkungen wiederholen sich bei fortgesetztem Betriebe der Maschine, und man sieht nun leicht, dass die Anzahl Entladungen der Lane'schen Flasche ein Maafs ist für die Menge der von der äufseren Belegung der Batterie fortgegangenen Elektricität und folglich auch ein Maafs für die Stärke der Ladung, welche die letztere erhalten hat.

In Beziehung auf die Wirksamkeit nach aufsen, der in einer Batterie angesammelten Elektricität, hat Riefs folgende Sätze, deren Richtigkeit man früher nur aus theoretischen Gründen vermuthen konnte, experimentell bewiesen:

Die Kraft, womit eine die Innenseite der Batterie oder deren leitende Fortsetzung berührende, und folg-

lich durch dieselbe elektrisirte Kugel, abgestofsen wird, ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.

Die Abstofsung einer entfernten, im Voraus elektrisirten Kugel durch die Innenseite der Batterie ist der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.

Die Schlagweite der Batterie vermehrt sich wie die Dichtigkeit der angehäuften Elektricität, d. h. wenn beide Belegungen mit zwei Kugeln verbunden sind, die einander zu beliebigen messbaren Entfernungen genähert werden können, so dass bei einer gewissen Stärke der Ladung der Funke zwischen beiden überspringen muss, so wird man finden, dass bei doppelter, dreifacher Anhäufung der Elektricität in der Batterie, die Entladung schon bei dem doppelten, dreifachen Abstande der einander zunächst stehenden Punkte beider Kugeln erfolgt. Wenn die entladenden Leiter eine andere Gestalt als die kugelförmige besitzen, so ändert sich zwar die einer bestimmten elektrischen Anhäufung entsprechende Schlagweite, aber nicht das Gesetz ihrer Zunahme.

Obschon die Zeit, innerhalb der die Entladung einer Batterie erfolgt, aufserordentlich kurz erscheint, so liegt es doch in der Natur der Sache, dass der Uebergang beider Elektricitäten zu einander nur successiv, d. h. bei fortdauernder Verminderung des Betrags der Ladung stattfinden kann. Gleichwohl wird durch den elektrischen Schlag, und ohne dass während des Verlaufs desselben die Schlagweite sich ändert, bei weitem der gröfste Theil der angehäuften Elektricitäten zernichtet. Man erklärt diese Erscheinung aus den Erfahrungssätzen: dass durch den überspringenden Funken die Luft erwärmt und folglich ausgedehnt wird und dass in verdünnter Luft die Schlagweite sich vergröfsert.

Der elektrische Schlag einer kleinen Flasche, wenn er durch den menschlichen Körper geht, bewirkt eine heftige, schmerzhafte, aber nur augenblickliche Erschütterung. Befinden sich mehrere und selbst viele Personen in dem Kreise guter Leiter, durch welchen beide Elektricitäten zu einander übertreten, so empfinden alle gleichzeitig, hauptsächlich in den Armgelenken, diesen eigenthümlichen Nerveneindruck. Verbindet man beide Belegungen mit einem dicken Metalldrahte, so empfindet man, selbst wenn der Draht mit beiden Händen gehalten wird, keine oder doch nur eine sehr geringe Einwirkung der sich entladenden Elektricitäten.

Die Wirkung des elektrischen Schlags einer stark geladenen Batterie, oder auch nur einer einzigen grofsen Flasche, auf den thierischen Organismus ist äufserst heftig und kann selbst gefährlich werden. Kleinere Thiere werden dadurch getödtet. Durch vollkommnere Leiter als den menschlichen Körper, z. B. durch Metalldrähte von beträchtlicher Dicke, entladen sich beide Elektricitäten ohne wahrnehmbare Einwirkung. Dagegen jedes materielle Mittel, durch dessen Dazwischenkunft ihr Uebergang zu einander erschwert wird, ohne doch ganz gehindert werden zu können, erfährt, je nach seiner Leitfähigkeit und sonstigen Beschaffenheit, eine mehr oder weniger grofse Veränderung seines physikalischen oder chemischen Zustandes. Schlechte Leiter, wie trockenes Holz, Papier, Glas, Harz werden durchbohrt,

zerrissen, zersplittert und oft, wie durch eine bedeutende ausdehnende Kraft zersprengt und ihre Theile weithin fortgeschleudert. Verbrennliche Stoffe können dabei bis zur Entzündung erhitzt werden. Selbst gute Leiter, deren Querschnitt aber zu gering ist, um die vorhandene Elektricitätsmenge ohne Aufenthalt durchlassen zu können, z. B. dünne Metalldrähte, werden erwärmt, bei sehr grofser Feinheit sogar zum Glühen erhitzt, verbrannt. Flüssigkeiten, welche die Elektricität leiten, z. B. Wasser, Salzlösungen, Säuren, erleiden theilweise eine chemische Zersetzung. In kleinen Mengen in Glasbehältern eingeschlossen, in die man die Elektricitäten durch Metallspitzen einführt, können sie so stark und so plötzlich ausgedehnt werden, dass sie die Gefäfse zersprengen. Die atmosphärische Luft und andere Gase werden durch den elektrischen Funken erwärmt und ausgedehnt, entzündliche Gemenge von Gasen oder Dämpfen dadurch entzündet. Auf die Leichtigkeit, womit Wasserstoffgas, gemengt mit Luft oder Sauerstoff, schon durch den schwächsten durchfahrenden Funken entzündet wird, gründet sich das Eudiometer von Volta und die bekannte elektrische Pistole. Auch Aetherdampf lässt sich schon durch einen aus dem Conductor gezogenen Funken in Flammen setzen. Man giefse zu dem Ende etwas Aether auf Wasser in ein aufserhalb trockenes Glas, in welches ein von dem Conductor der Maschine ausgehender Draht eingesenkt ist. Nähert man hierauf einen Knöchel, so entzündet der aus der Flüssigkeit austretende Funken zuerst den Aetherdampf und dadurch den Aether selbst.

Eine sehr bequeme Geräthschaft, um die Wirkung der elektrischen Entladung auf einen Körper zu prüfen, ist der Henley'sche allgemeine Ausladen. Zwei Metallstäbe sind auf isolirenden Stützen nach jeder Richtung beweglich und können mit ihren nach Erforderniss kugelförmigen oder zugespitzten Enden in beliebige Nähe zusammengerückt werden. Zwischen dieselben bringt man die Körper. Der eine Stab wird dann mit der äufseren Belegung der elektrischen Flasche in leitende Verbindung gesetzt, der andere dem Knopfe der inneren Belegung bis zum Ueberschlagen des Funkens genähert. Um z. B. Eisendraht zu verbrennen, windet man denselben um beide kugelförmige Enden der Stäbe. Man verschafft sich Draht von erforderlicher Dünne durch Eintauchen von Clavierdraht in verdünnte Salpetersäure. — Soll eine Glasscheibe durchbohrt werden, so lässt man die Stäbe des Ausladers in scharfe Spitzen ausgehen, zwischen welche die Scheibe gesetzt wird. Leydener Flaschen, deren Glaswände an verschiedenen Stellen ungleiche Dicke haben, werden zuweilen durch Selbstentladung durchbohrt. Das Loch, welches der elektrische Schlag in einer Glastafel oder in Spielkarten bewirkt, zeigt sich stets, wie wenn es aus der Mitte nach beiden Aufsenflächen aufgerissen sey; insbesondere bemerkt man auf beiden Seiten der durchbohrten Spielkarte einen ausgebogenen Rand. — Streut man gepulvertes Kolophonium oder Schiefspulver auf eine nichtleitende Tafel zwischen beide Entladungsstäbe des allgemeinen Ausladers, so wird es durch den überschlagenden Funken einer stark geladenen Flasche entzündet.

In feuchter Luft, zumal bei vermindertem Luftdrucke, bewirkt der elektrische Funke eine theilweise Erzeugung von Salpetersäure.

Die Erwärmung dünner Metalldrähte durch den Entladungsschlag der elektrischen Batterie lässt sich mit Hülfe des Luftthermometers

dem Mafse nach bestimmen. Die Glaskugel des Luftthermometers ist zu diesem Zwecke mit zwei einander diametral gegenüberstehenden Oeffnungen versehen, auf welche durchbohrte Messingaufsätze gekittet sind, durch die die zu prüfenden Drähte eingeschoben werden können; eine dritte mittelst eines eingeriebenen Stöpsels luftdicht verschliefsbare Oeffnung, dient, das Gleichgewicht des äufsern und innern Luftdrucks nach jedem Versuche wieder herzustellen [1]). Wird nun der in der Kugel luftdicht eingeschlossene Draht dem Schliefsungsbogen der Batterie eingeschaltet, so lässt sich die Stärke seiner Erwärmung aus der dadurch bewirkten Ausdehnung der Luft ableiten. Mittelst eines solchen Apparates hat Riefs [2]) die Beobachtung gemacht, dass wenn der Schliefsungsbogen der Batterie aus mehreren ungleich beschaffenen Theilen zusammengesetzt ist, z. B. aus dickeren und dünneren, längeren und kürzeren Stücken von Metalldrähten, die Art ihrer Aufeinanderfolge, hinsichtlich der Wirkung auf das Luftthermometer ganz ohne Einfluss ist, wenn nur die Verbindungsweise der einzelnen Stücke immer dieselbe bleibt. Es gelang ihm dann in Betreff des Einflusses der Menge und Dichtigkeit der sich entladenden Elektricität, der Zeit der Entladung, so wie der Länge und Dicke des Schliefsungsdrahtes, auf die Erwärmung desselben, folgende Gesetze festzustellen:

1) Die Temperaturerhöhung, welche durch die Entladung einer elektrischen Batterie im Schliefsungsdrahte hervorgebracht wird, ist proportional dem Producte der Quantität in die Dichtigkeit der angehäuften Elektricität.

2) Wenn gleich grofse Elektricitätsmengen in gleicher Zeit durch Drähte gleichen Stoffes, aber von verschiedenen Dimensionen entladen werden, so erfährt jeder derselben eine Temperaturerhöhung, die unabhängig von der Länge des Drahtes und umgekehrt proportional der vierten Potenz seines Halbmessers ist. — In jedem Drahte wird also eine Wärmemenge frei, die sich direct wie die Länge und umgekehrt wie der Querschnitt desselben verhält.

3) Aendert sich die Zeit der Entladung, so ist die Erwärmung eines Drahtes der Dauer derselben umgekehrt proportional; durch Einschaltung von homogenen Drähten in den Schliefsungsbogen wird die Entladung um eine Zeit verzögert, welche der Länge des Drahtes direct, seinem Querschnitte umgekehrt proportional ist. *B.*

Elektrische Säule; gleichbedeutend mit zusammengesetzte elektrische Kette, siehe Elektricität Seite 842.

Elektrischer Strom; so nennt man die im Bewegungszustande befindliche Elektricität.

Elektrische Spannungsreihe, s. Elektricität S. 834.

Elektrisirmaschine. Dieser Name kann im Allgemeinen einer jeden Vorrichtung gegeben werden, welche die Bestimmung hat, mit Beihülfe irgend einer äufseren Betriebskraft, Elektricität in regelmäfsig fortdauernder Weise zu erregen. Vorzugsweise versteht man aber darunter die Reibungs-Elektrisirmaschine, und nur von dieser soll hier die Rede seyn.

Sie besteht aus drei wesentlichen Stücken: einem schlechtleiten-

---

[1]) Dove's Repert. de Phys. Bd. II. S. 98.
[2]) Pogg. Ann. Bd. XL. S. 335 und Bd. XLIII. S. 47.

Digitized by Google

den Körper, der gerieben wird, einem guten Leiter, der als Reibzeug dient und einem zweiten guten Leiter, dem, voszugsweise sogenannten Conductor, welcher bestimmt ist, die auf dem geriebenen Körper erregte Elektricität zu sammeln. Das beste Material für den schlechten Leiter ist weifses, hartes Glas. Man verwendet es in Gestalt von runden Spiegelscheiben oder von hohlen Cylindern, die auf waagerecht liegenden Axen sitzen, um welche sie mittelst Curbeln gedreht werden können. Während der Umdrehung reiben sie sich an dem festliegenden, mäfsig angedrückten Reibzeuge. Dieses besteht gewöhnlich aus geschmeidigem Leder, worauf eine Lage des Kienmaier'schen Amalgams (2 Theile Quecksilber, 1 Theil Zinn, 1 Theil Zink) mit etwas Schweinefett gemengt, gleichförmig ausgebreitet ist. Der so erhaltene metallische Ueberzug muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, weil das Zink während des Gebrauchs sich oxydirt, wodurch, wie die Erfahrung lehrt, seine Wirksamkeit abnimmt. Der Conductor (erste Conductor), von Holz mit Metallpapier überzogen, oder besser von Messingblech, ruht auf einem 2—3 Fufs hohen nicht über 1 Zoll dicken Glasfufse ohne Höhlung. In den Wirkungskreis des mit $+E$ beladenen Glases gebracht, werden seine im natürlichen Zustande vorhandenen Elektricitäten vertheilt; seine $-E$ angezogen, verbindet sich bei genügender Annäherung mit der $+E$ des Glases, während seine eigene $+E$ frei wird. Man befördert diese Wirkung durch die Gestalt des Conductors, die so beschaffen seyn muss, dass er der an ihm vorübergehenden geriebenen Glasfläche in möglichst geringem Abstande eine Fläche von entsprechender Breite darbieten kann. Auch pflegt man den gegen das geriebene Glas gerichteten Theil desselben, den sogenannten Einsauger, mit einigen Spitzen zu besetzen. Wenn der Einsauger eine zweckmäfsige Gestalt und Gröfse hat und dem Glaskörper nahe genug steht, so kann er dem letzteren während des Vorübergangs fast alle durch Reiben darauf entwickelte Elektricität entziehen. Die von dem geriebenen Körper entfernteren Theile der Oberfläche des Conductors müssen glatt abgerundet seyn und dürfen keine Ecken oder hervorragende Stellen zeigen. Um das Ueberspringen des Funkens vom Conductor auf das Reibzeug zu verhindern, müssen beide so weit thunlich von einander entfernt stehen. Damit aber die mit Elektricität beladene Glasfläche nicht schon vor ihrer Ankunft an dem Conductor, durch Berührung mit der Luft einen Verlust erleiden könne, bedeckt man sie mit einem Streifen Wachstaffent, der am Rande des Reibzeugs angenäht ist und bis in die Nähe des Einsaugers reicht. Will man auch die Elektricität des Reibzeugs sammeln, so muss dasselbe eine isolirende Unterlage haben, z. B. auf einem Glasfufse befestigt werden, und mit einem isolirten Leiter (Conductor), etwa von demselben Umfange wie der erste Conductor, in Verbindung stehen.

Die Glasfüfse, so wie der Glaskörper, müssen vor dem Gebrauche mit warmen wollenen Zeugen abgerieben werden, um Feuchtigkeit, Staub und etwa anhängendes Amalgam zu entfernen. Wenn die Luft feucht ist, erhält man dessen ungeachtet auch mit den kräftigsten Maschinen nur geringe Wirkungen. Man steigert ihre Wirksamkeit, indem man das Glas und die umgebende Luftmasse erwärmt, und die letztere dadurch relativ trockener macht.

Scheibenmaschinen werden am häufigsten gebraucht. Eine runde polirte Spiegelscheibe von höchstens 3 Linien Dicke und 20—60 Zoll

Durchmesser ist in der Mitte durchbohrt. Durch dieses Loch geht eine Axe, bei kleinen Maschinen von Glas oder Holz, bei gröfseren von Eisen, worauf auf der einen Seite der Glasscheibe ein halbkugelförmiges Stück von trockenem, hartem Holze fest aufsitzt. Ein ähnliches Stück wird auf der andern Seite des Glases, mittelst eines in die Axe geschnittenen Gewindes gegen die Scheibe gepresst, und dadurch diese zwischen beiden halbkugelförmigen Stücken fest eingeklemmt. Beide Stücke sind auf der dem Glase zugekehrten Fläche mit weichem Leder gefüttert. Auch müssen sie, bevor man sie aufsetzt, scharf getrocknet und mit Bernsteinfirniss überzogen werden. Als Reiber dienen eben abgeschliffene Messingstreifen, worauf weiches, glattes Leder, in welches das Amalgam eingerieben wird, flach aufgespannt ist. Je zwei derartige Streifen, in passend hergerichtete, federnde Träger so eingeschoben, dass sie die Scheibe von beiden Seiten einschliefsen, ohne doch der Bewegung derselben folgen zu können, bilden ein Reibzeug. Die beiden federnden Arme oder Träger sitzen am Gestelle der Maschine in Gelenken, so dass sie gegen die Scheibe gedrückt oder auch davon entfernt werden können. Beide sind, nahe dem Umfange der Scheibe, mittelst eines Stiftes verbunden, der am einen Ende in eine Schraube ausgeht; durch das Anziehen der letzteren werden beide Reiber zugleich und mit gleicher Stärke wider die Glasfläche gepresst. Ein mäfsiger Druck reicht schon hin, das Maximum der Elektricitätserregung zu erzielen. Man pflegt die Reiber halb so lang zu nehmen als den Halbmesser der Scheibe. Ein Zoll Breite genügt. Eine gröfsere Breite zeigt sich sogar in der Regel als nachtheilig; denn es ist nicht leicht, das Amalgam über eine gröfsere Fläche gleichförmig auszubreiten; jeder Punkt aber, an dem keine Reibung stattfindet, bietet den zersetzten Elektricitäten eine Gelegenheit, wieder zu einander überzutreten. Breitere Streifen, indem sie, um mit dem Glase in genügende Berührung zu kommen, einen gröfseren Druck in Anspruch nehmen, erschweren also den Betrieb der Maschine, ohne, selbst im günstigsten Falle einen entsprechenden Vortheil dafür zu gewähren. Es sind gewöhnlich zwei Reibzeuge an den gegenüberstehenden Enden desselben Kreisdurchmessers angebracht. — In einer Entfernung von 90° von jedem Reibzeuge befindet sich, gewöhnlich nur auf einer Seite der Glasplatte, ein Einsauger von Messingblech von einer, der des Reibers gleichen Länge. Die äufsere Fläche desselben ist dick gefirnisst, der Rand gegen die Scheibe hin umgebogen und abgerundet, die innere, reine Metallfläche ist hohl und mit Spitzen versehen. Von jedem Einsauger führt ein Arm zu dem kugelförmigen Conductor. Der Glasfufs des letzteren sitzt auf einem Brette, das sich in das Gestelle der Maschine einschieben lässt und den Zweck hat, die Einsauger der Glasscheibe möglichst nahe zu rücken.

Scheibenmaschinen, auf die beschriebene Weise eingerichtet, können wegen ihres festen Baues in beträchtlicher Gröfse, bis zu 4 — 5 Fufs Durchmesser, ausgeführt werden und bieten dadurch eine weit gröfsere Reibungsfläche, als es irgend möglich ist, dieselbe bei Anwendung hohler Cylinder zu erhalten. Da Scheiben von mehr als 30 Zoll Durchmesser sehr kostbar sind, so kann man auch zwei kleinere neben einander auf derselben Axe anbringen. Sie haben vor den Cylindermaschinen auch das voraus, dass das Glas auf beiden Seiten gerieben wird, wodurch die Spannung der erzeugten Elektricität ver-

mehrt und der Uebergang auf den Conductor erleichtert wird. Ueberdies gestattet die Ebene und Glätte der Scheibe ein innigeres Anschmiegen des Reibzeugs. Diese Maschinen sind aber gewöhnlich nur zur Hervorbringung von positiver Elektricität eingerichtet; die gleichzeitige Gewinnung der negativen erfordert Isolirung der Reibzeuge, wodurch die Haltbarkeit leidet.

Die Cylindermaschinen sind immer für die gleichzeitige Gewinnung beider elektrischer Flüssigkeiten berechnet und lassen sich zu diesem Zwecke mit dem verhältnissmäfsig geringsten Kostenaufwande einrichten. Der Glascylinder, von höchstens 1,5 bis 2 Fufs Länge und 1 bis 1,5 Fufs Durchmesser dreht sich zwischen zwei Glassäulen, die seiner Axe zu Stützen dienen. Auf beiden Seiten der Cylinderfläche stehen, ebenfalls auf Glasfüfsen, cylindrische Conductoren von 2 bis 2,5 Fufs Länge, so dass sie einige Zoll über den Glaskörper hervorgehen, um sie, erforderlichen Falls, ohne das Glas zu berühren, verbinden zu können. Ihre isolirenden Füfse sitzen auf Schiebern, die in entsprechende Oeffnungen des Fufsgestelles eingelassen und dadurch verrückbar sind. Der eine Conductor, zur Aufnahme der $+E$ bestimmt, ist auf der gegen das Glas gerichteten Seite mit Spitzen besetzt, der andere trägt das Reibzeug. Letzteres besteht aus einem mit Pferdehaaren ausgestopften Lederkissen von gleicher Länge mit dem Glascylinder.

Wenn während des Betriebs einer Cylindermaschine beide Conductoren isolirt sind, so zeigen sie beide freie Elektricität, aber nur von geringer Stärke, weil bald diejenige Grenze der Spannung eintritt, wobei die $-E$ des Reibzeugs unmittelbar zur $+E$ des Glases übergeht. Verbindet man das Reibzeug mit dem Boden, so kann sich keine freie $-E$ darauf erhalten; die $+E$ des Glases muss daher einen höheren Grad der Spannung annehmen, bevor sie die Fähigkeit erlangt, sich mit der im Reibzeuge im gebundenen Zustande befindlichen ungleichnamigen Flüssigkeit unmittelbar zu vereinigen. Steht der positive Conductor in Verbindung mit dem allgemeinen Ableiter, so giebt die an ihm vorübergehende Glasfläche beinahe die ganze darauf durch Reiben frei gewordene Elektricitätsmenge ab und kommt in einem fast unelektrischen Zustande wieder mit dem Reibzeuge in Berührung, daher jetzt dieses, wenn es isolirt ist, das Maximum der elektrischen Spannung annimmt. Werden beide isolirte Conductoren mit einander leitend verbunden, so zeigt keiner die geringste Spur von freier Elektricität.

Um elektrische Zustände von so hoher Intensität, wie sie mit der Elektrisirmaschine erhalten werden, ihrem Grade nach zu bestimmen, gebraucht man gewöhnlich das Henley'sche oder Quadranten-Elektrometer. Es ist ein einfaches, leicht bewegliches Strohhalmpendel, das an der Seite eines Stabes von Metall herabhängt, und an dessen unterem Ende eine Kugel von Hollundermark sitzt. Im elektrischen Zustande von dem Stabe abgestofsen, bildet es mit demselben einen Winkel, der mittelst eines Gradebogens gemessen wird. Dieses Werkzeug ist übrigens weniger geeignet, um Verschiedenheiten in der Stärke der elektrischen Anhäufung wirklich zu messen, als vielmehr um dieselben wahrzunehmen und wieder finden zu können.

Aus den Anzeigen des Quadranten-Elektrometers erhält man nur ein Urtheil über die Spannung und Dichtigkeit der auf einem Conductor angesammelten Elektricität. Die Stärke des elektrischen Funkens und die

Wirkungen der Elektricität hängen aber nicht bloſs von ihrer Spannung (Intensität), sondern auch von der vorhandenen Menge (Quantität) ab. Die letztere lässt sich bei gleicher Divergenz des Elektrometerpendels aus der Oberflächen-Gröſse des Conductors annäherungsweise beurtheilen. Um die Kraft einer Elektrisirmaschine zu messen, muss man sich der Lane'schen oder Messflasche bedienen (s. elektrische Flasche). Vergröſsert man den Conductor, indem man z. B. einen zweiten oder mehrere isolirte Leiter damit in Verbindung setzt, so nimmt auch die Elektricitätsmenge zu, welche während des Betriebs der Maschine gesammelt und durch den überschlagenden Funken auf einmal entladen werden kann. Weil aber theils durch die isolirenden Füſse, theils unmittelbar durch die Luft fortwährend Elektricität entweicht und weil dieser Verlust bei zunehmender Spannung ebenfalls zunimmt, so kommt es, dass selbst unter den günstigsten äuſseren Verhältnissen eine gewisse Gröſse der leitenden Oberfläche nicht überschritten werden darf, ohne dass das Maximum der erreichbaren Spannung und folglich auch die Schlagweite des Funkens abnimmt. Als Regel gilt, dass die Oberfläche des Conductors nicht gröſser seyn dürfe, als die geriebene Fläche des Glaskörpers, dergestalt dass das Maximum der Ladung und Spannung durch eine volle Umdrehung erhalten werden könne. Diese Annahme ist jedoch durch die Erfahrung nicht mit Sicherheit festgestellt. Gewiss ist nur, dass mittelst einer geriebenen Glasfläche von geringer Ausdehnung ein Conductor von sehr grofser Oberfläche durch noch so viele Umdrehungen nicht mit Elektricität von derselben Spannung beladen werden kann, wie ein der Gröſse der Maschine mehr proportionirter Conductor.

B.

Elektro-chemische Theorie bedeutet, auf den einfachsten Gesichtspunkt zurückgeführt, diejenige Ansicht, wonach man die chemisch zusammengesetzten Körper als binäre Verbindungen oder als Verbindungen zu zwei und zwei ihrer einfachen Elemente zu betrachten hat, und wonach ferner dem Bestreben zur chemischen Vereinigung der Eintritt eines polaren Zustandes der auf einander einwirkenden ungleichartigen Stoffe stets vorausgehen muss. Diese Polarität der Affinität glaubt man sich nun berechtigt für identisch mit derjenigen der beiden Elektricitäten halten zu dürfen, und daher entstand der Name: elektro-chemische Theorie.

Man ist hauptsächlich durch zwei Klassen elektrischer Erscheinungen zu dieser Vorstellung geleitet worden. Irgend zwei ungleichartige Körper treten bekanntlich im Augenblicke der Berührung in einen entgegengesetzt elektrischen Zustand; d. h. auf der einen Seite der Berührungsfläche wird $+E$, auf der andern $-E$ ausgeschieden. Die Stärke dieser den natürlichen elektrischen Zustand störenden wechselseitigen Einwirkung, deren Fortdauer selbst dann nachweisbar ist, wenn zwei Körper in den Zustand der innigsten Berührung getreten sind, wie bei zusammengelötheten Metallen oder beim Eintauchen eines Metalls in eine Flüssigkeit, wovon es benetzt wird, steht nun in einer sehr merkwürdigen Beziehung zur Stärke der chemischen Verwandtschaft, in der Weise, dass der bei der Berührung zweier Stoffe eintretende elektrische Vertheilungszustand um so ausgeprägter erscheint, je weiter sie hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens von einander entfernt stehen.

Durch die zersetzende Kraft der elektrischen Säule können chemisch zusammengesetzte Körper unmittelbar immer nur in zwei Bestandtheile

Digitized by Google

zerlegt werden, von welchen derjenige, welcher als Glied der elektrischen Spannungsreihe dem negativen Ende am nächsten steht, am positiven Pole, der andere am negativen Pole abgeschieden wird. Dieses Verhalten wird begreiflich, wenn man voraussetzt, dass die Elemente binärer Verbindungen eine bestimmte elektrische Polarität besitzen, so lange sie chemisch vereinigt bleiben; oder mit anderen Worten: dass derjenige entgegengesetzt elektrische Zustand, den zwei Stoffe im Augenblicke des Contactes annehmen müssen, und der durch gröfsere Innigkeit des Zusammenhanges, wenn derselbe nur ein Adhäsionsphänomen ist, nicht geschwächt wird, auch dann noch mit unveränderter Stärke fortdauert, nachdem die eigentlich chemische Verbindung eingetreten ist.

Dass zusammengesetzte Körper nicht mit freier Elektricität behaftet erscheinen, widerspricht nicht dieser Vorstellung, indem das freie Fluidum des einen oder andern Bestandtheils der Verbindung nur dann bemerkbar werden kann, wenn die wägbaren Atome des einen Bestandtheils nach einer, die des andern nach der andern Seite gerichtet sind, so dass man sich zwischen beiden eine bestimmte Uebergangsfläche vorstellen kann.

Man hat versucht, die Körper nach ihren elektrischen Beziehungen zu klassificiren, und dieses System wird das elektro-chemische genannt. Die einfachen Stoffe bilden hiernach eine Reihe, als deren Endpunkte man einerseits den Sauerstoff, andererseits das Kalium betrachtet. Sie fällt mit der Volta'schen Spannungsreihe, so weit diese experimentell festgestellt ist, zusammen. Gleichwie die letztere, lehrt sie uns also, dass ein Körper, welcher dem Sauerstoff näher steht, gegen einen andern dem Kalium näher stehenden sich negativ elektrisch verhalte; aber sie drückt noch ferner aus, dass wenn beide Stoffe sich chemisch vereinigen, der dem Sauerstoff näher liegende (also durch den Contact negativ elektrisch werdende) auch die Rolle desselben in der Verbindung übernehme. Man nennt daher den einen Bestandtheil der Verbindung den elektro-negativen, den andern, nämlich den dem Kalium näher liegenden, den elektro-positiven.

Die Ausdrücke elektropositiv und elektronegativ werden aber auch ohne eine besondere Beziehung auf eine bestimmte Verbindung gebraucht; indem man mit dem ersteren überhaupt solche Körper bezeichnet, die in ihrem Verhalten mehr dem Sauerstoff gleichen, oder doch in der elektrochemischen Reihe nicht sehr weit entfernt von demselben stehen, mit dem andern überhaupt solche Körper, die dem Kalium näher liegen als dem Sauerstoffe. *B.*

Elektrodynamik. Dieser Ausdruck wird von manchen Schriftstellern gebraucht, für: Lehre von den Wirkungen des elektrischen Stromes, und zwar vorzugsweise von den magnetischen Wirkungen desselben. Siehe Galvanismus. *B.*

Elektrolyse, ist: Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre binären Elemente, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes.

Elektrolyt, s. Anion. *B.*

Elektromagnetismus nennt man die in Leitern der Elektricität durch den circulirenden elektrischen Strom erzeugte magnetische Kraft.

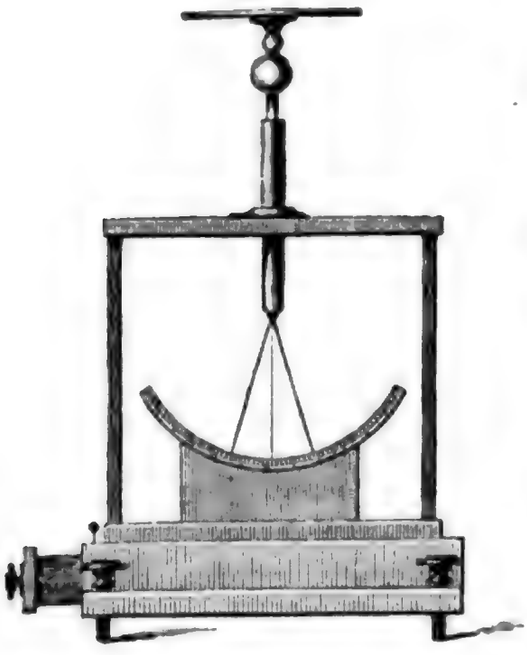
Der Elektromagnetismus ist von Oersted in Kopenhagen im Jahr 1820 entdeckt worden. Gewisse Einwirkungen der Elektricität auf die Magnetnadel waren zwar in einzelnen Fällen schon früher bemerkt wor-

den; aber Niemand hatte vorher einen bestimmten Zusammenhang zwischen den elektrischen und magnetischen Kräften deutlich erkannt und nachgewiesen. Die Oersted'sche Entdeckung erregte daher im höchsten Grade die Aufmerksamkeit und das Interesse aller Freunde der Physik und wurde der Ausgangspunkt einer grofsen Reihe der merkwürdigsten Entdeckungen im Gebiete der Lehre von der Elektricität und dem Magnetismus. (Zu vergl.: Galvanismus.) *B.*

Elektrometer. Der Name Elektrometer könnte mit gleichem Rechte einer jeden zu elektrischen Messungen geeigneten Vorrichtung gegeben werden. Gewöhnlich versteht man aber darunter solche Instrumente, die bestimmt sind, die Dichtigkeit und Menge der gespannten Elektricität zu messen; während die zur Messung elektrischer Ströme gebräuchlichen Geräthschaften mehr den Namen Galvanometer führen.

Das bekannteste Elektrometer ist das mit zwei senkrecht herabhängenden Pendeln, welches sich von dem ähnlichen Elektroskope (s. diesen Artikel) wesentlich nur dadurch unterscheidet, dass ein Gradebogen daran angebracht ist, um die Gröfse der Ausschläge messen zu können. Die Figur 70 giebt die vordere Ansicht eines Goldblatt-Elektrometers in $\frac{1}{5}$ natürlicher Gröfse. Das viereckige Glasgehäuse ist aus Spiegelplatten gebildet, die an den Kanten verkittet und oben und unten durch Messingkappen zusammengehalten sind. Der Gradebogen ist auf einem Papierstreifen aufgetragen und auf der vorderen Glasplatte mit Mundleim befestigt. Er bildet ein Stück eines Kreises, dem der Aufhängepunkt der Pendel, oder richtiger die Projection dieses Punktes auf die Glasfläche als Mittelpunkt zugehört. Ein feiner durch diesen Punkt lothrecht abwärts auf das Glas gezogener Diamantstrich durchschneidet den Nullpunkt der Scala. Er dient, um mittelst drei Stellschrauben, worauf das Instrument ruht, dasselbe zum Gebrauche zu richten, und während des Gebrauches zur Sicherung der richtigen Stellung des Auges. Die Beobachtungen werden um so genauer und vergleichbarer, je näher der Gradebogen den Pendeln stehen kann, ohne auf ihre Bewegungen einen Einfluss zu äufsern, und je weiter man während des Ablesens das Auge entfernt hält. In der Bodenplatte dieses Elektrometers befindet sich ein Loch, das zum Innern einer Schieblade führt, worin sich einige Stücke Chlorcalcium befinden. Dadurch wird die, die Goldblättchen umgebende Luft trocken erhalten. In Fällen, wo eine allzugrofse Empfindlichkeit unbequem werden würde, ersetzt man die Goldblättchen durch feine Strohhalme.

Fig. 70.



Die Gröfse der elektrischen Kraft lässt sich aus der Divergenz der Goldblättchen oder Strohhalme durch Rechnung nicht mit Sicherheit ableiten; das Verhältniss eines jeden Ablenkungswinkels zur Dichtigkeit der vorhandenen Elektricität muss daher empyrisch, d. h. durch vergleichende Versuche im Voraus bestimmt werden. Das bequemste und zugleich das sicherste Hülfsmittel zur Erreichung dieses Zweckes ist eine

Digitized by Google

trockene elektrische Säule, von welcher je von der funfzigsten oder hundertsten Doppelscheibe (s. Elektricität, S. 843) eine Zunge von demselben Metallpapier hervorsteht, stellt man den einen Pol dieser Säule auf das zu graduirende Elektrometer und berührt nach einander die erste, zweite, dritte Zunge u. s. w. mit dem Finger, so wird dem Instrumente Elektricität von, in demselben Verhältnisse zunehmender Dichtigkeit mitgetheilt.

Man hat auch noch auf andere Weise versucht, die Anzeigen des Elektrometers vergleichbar zu machen. Man stellte z. B. zwei ganz gleiche Instrumente neben einander, und dem einen wurde eine elektrische Ladung beigebracht. Brachte man dann die Platten beider Werkzeuge in unmittelbare Berührung, so musste sich die Ladung des einen auf die Hälfte vermindern; durch eine zweite Berührung, nachdem das eine Elektrometer vorher einen Augenblick mit der Erde verbunden worden war, blieb nur ein Viertel der ursprünglichen Ladung zurück u. s. f.

Welches Verfahren man nun auch einschlagen mag, um das Verhältniss der Divergenz der Pendel zur ablenkenden Kraft zu ermitteln, wird es mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt, so findet man, unter der Voraussetzung mäfsiger Divergenzen, für welche Bogen und Sehne ohne Fehler gleich gesetzt werden dürfen, dass die Gröfse des Ablenkungsbogens der Dichtigkeit der auf das Elektrometer übertragenen Elektricitätsmenge fast genau proportional ist.

Das Goldblatt- oder Strohhalm-Elektrometer, auf diese Weise graduirt, ist gleichwohl zu feineren elektrischen Messungen nicht sonderlich geeignet.

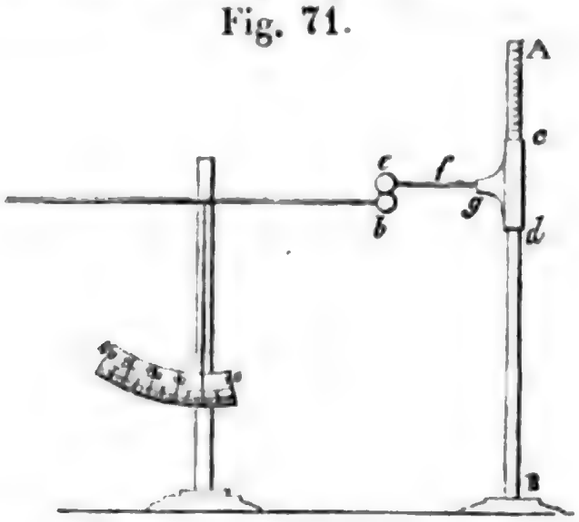
Einen ungleich höheren Werth als Messwerkzeug besitzt das horizontal schwingende elektrische Pendel, aus dessen Schwingunszeiten, in ungleichem Abstande vor einer entgegengesetzt elektrisirten Kugel, Coulomb das Gesetz der elektrischen Anziehungen ableitete (Elektricität. S. 823).

Als die feinste elektrometrische Geräthschaft gilt die Drehwaage, durch deren Anzeigen, unter Coulomb's Händen, das Gesetz der elektrischen Abstofsungen zuerst eine sichere experimentelle Begründung erhielt. Um die Drehwaage (s. diesen Artikel) zu elektrischen Versuchen gebrauchen zu können, wird die waagerecht schwebende Nadel *n l* (Fig. 59) aus einem dünnen Schellackstäbchen verfertigt, das am einen Ende eine kleine Kugel von Hollundermark trägt. Der Mittelpunkt der letzteren wird auf den Nullpunkt der Theilung gerichtet. Eine andere gleiche Kugel, ebenfalls an einem Schellackstäbchen befestigt, wird von oben durch das Glasgehäuse eingesenkt, so dass ihr Mittelpunkt in gleiche Höhe mit dem der andern und ebenfalls vor den Nullpunkt der Theilung zu stehen kommt. Die bewegliche Kugel wird dadurch etwas aus ihrer Lage verdrängt, doch so dass sie im unelektrischen Zustande mit der feststehenden in Berührung bleiben muss. So wie man aber durch eine, gewöhnlich seitwärts im Glasgehäuse angebrachte Oeffnung eine kleine Menge Elektricität zuführt, wird die bewegliche Kugel abgestofsen. Durch Drehung des Knopfes *s* der Drehwaage, kann sie aber zu beliebigen Abständen vom Mittelpunkte der festen Kugel zurückgebracht werden. Der Drehungsbogen des Zeigers *s*, vermehrt um den jedesmaligen Ablenkungsbogen der Nadel aus ihrer Nulllage, misst dann die Stärke der Abstofsung bei verschiedenen Abständen derMittelpunkte beider Kugeln. — Bei einem Versuche, den Coulomb vor der Akademie anstellte, hing die

Nadel an einem 28 Zoll langen, so feinen Silberdrahte, dass 1 Fuſs davon nur $^1/_{16}$ Gran wog. Die Nadel beschrieb einen Kreis von 4 Zoll Halbmesser; eine Kraft von $^1/_{122400}$ Gran, auf das Ende der Nadel wirksam, drehete sie um einen Grad. Der Versuch dauerte 2 Minuten und während dieser Zeit verloren beide Kugeln kaum bemerkbar von der ihnen mitgetheilten Elektricität. Bei einer Drehung von 36° betrug der Abstand beider Kugelmittelpunkte ebenfalls 36°, bei 144° Drehung ergab sich ein Abstand von 18°, und bei 575°½ Drehung ein Abstand von 8°½. Die abstoſsenden Kräfte verhalten sich demnach fast genau umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen der Mittelpunkte der Kugeln.

Ein wenn auch weniger empfindliches, doch ebenfalls zu scharfen elektrischen Messungen geeignetes Werkzeug ist die von Simon ersonnene elektrische Waage (Fig. 71), mit deren Hülfe Egen (Pogg. Ann. Bd. V. S. 294) zu denselben Resultaten gelangte, welche Coulomb aus den Anzeigen seiner Drehwaage ableitete. Der eine Arm der von Egen gebrauchten Waage bestand aus Messingdraht, der andere, an dessen Ende eine kleine Korkkugel *b* von ⅓ Zoll Durchmesser befestigt war, aus einer dünnen Schellackstange. Jeder Arm war 3,5 Zoll lang. Die Ausschläge konnten mittelst einer Zunge von derselben Länge an einem Gradebogen gemessen werden. Das Aufhängesystem besafs einen möglichst hohen Grad der Beweglichkeit. Eine zweite Korkkugel *e*, an dem Schellackstäbchen *f* befestigt, konnte an dem Ständer *A B* mit sich selbst parallel auf und nieder bewegt werden. Waren beide Kugeln in Berührung und theilte man ihnen Elektricität mit, so liefs sich die Stärke der Abstoſsung aus der Gröſse des Ausschlages unmittelbar berechnen. Durch Verrückung der Kugel *e* oder auch durch kleine Gewichte, am Endpunkte des andern Waagearms angehängt, hatte man es in der Gewalt, die Entfernung der Mittelpunkte beider Kugeln beliebig zu verändern. Zur Sicherung vor zufälligen äufseren Einflüssen stand der ganze Apparat in einem Glaskasten.

Fig. 71.



Unter die zur Bestimmung der Menge und Dichtigkeit der freien Elektricität brauchbaren Geräthschaften ist endlich noch die Lane'sche Messflasche zu zählen. (S. elektrische Flasche.) *B.*

Elektrometer, Volta's; gleichbedeutend mit Strohalmen-Elektrometer, weil es von Volta als elektrometrisches Werkzeug eingeführt und zuerst benutzt worden ist. — Nicht zu verwechseln mit Volta-Elektrometer; s. diesen Artikel, oder auch Galvanometer. *B.*

Elektromotor. So nannte Volta ein jedes System ungleichartiger Leiter, welche in Berührung stehen und dadurch einen fortdauernden Elektricitätsquell bilden. Ein gewöhnliches Zink-Kupferpaar, eine jede elektrische oder galvanische Kette bis zur zusammengesetztesten Säule kann daher mit den Namen Elektromotor bezeichnet werden. *B.*

Elektromotorische Kraft ist das bewegende Princip in der elektrischen Kette.

Elektropositiv und
Elektronegativ, s. elektrochemische Theorie.

Elektrophor (Elektricitätsträger). Diese nützliche Geräthschaft, womit Alexander Volta schon im Jahre 1775 die Physik bereichert hat, ist eine Art Elektrisirmaschine, deren Gebrauch besonders dann von grofser Bequemlichkeit wird, wenn es weniger darauf ankommt, grofse Mengen von Elektricität anzusammeln, als vielmehr einen Elektricitätsquell von bleibender Stärke längere Zeit hindurch zur Verfügung zu haben.

Das Elektrophor besteht aus drei wesentlichen Theilen, dem Kuchen, einer dünnen Platte aus Harz oder einer andern nicht leitenden Substanz; der Form oder dem Teller, einer Metall- oder Holzplatte mit hervorstehendem Rande, in welche der Kuchen eingelegt oder eingegossen ist, und endlich dem Deckel, einer Metallscheibe mit isolirender Handhabe, welche auf den Kuchen gesetzt wird, und deren Durchmesser kleiner seyn muss, als der des letzteren.

Wenn man den Harzkuchen mit Katzenfell oder Fuchsschwanz reibt und dann den Deckel auflegt, so erhält sich die ihm ertheilte elektrische Beschaffenheit lange Zeit, in trockener Luft Monate lang, mit fast ungeschwächter Kraft. So oft man während dieser Zeit Deckel und Form zugleich berührt, und dann den ersteren abhebt, ist derselbe positiv elektrisch geworden und man kann daraus einen Funken von stets gleicher Stärke ziehen. Man erhält Elektricität und selbst den Funken auch durch einseitige Berührung des Deckels, aber seine Intensität ist weit geringer. Diese wiederholten positiv elektrischen Ladungen des Deckels erklären sich leicht aus der Atmosphärenwirkung der über den Harzkuchen verbreiteten negativen Elektricität.

Man weifs, dass Harz und zumal eine dünne Scheibe aus dieser Materie gebildet, die durch Reiben darin entwickelte — *E* sehr fest hält und dass ihr dieselbe, selbst bei der Berührung mit den vollkommensten Leitern, nicht leicht entzogen werden kann. Bedeckt man daher den Kuchen mit einer isolirten Metallscheibe, und hebt dieselbe isolirt wieder ab, so wird sie in trockener Luft nicht eine Spur von Elektricität aufgenommen haben. Gleichwohl hatte die Elektricität des Harzes vertheilend darauf gewirkt; + *E* wurde angezogen, — *E* abgestofsen und also in freien Zustand gesetzt; allein indem man den Deckel an seiner isolirenden Handhabe abhebt, verbinden sich die getrennten Elektricitäten wieder und kehren in den natürlichen Zustand zurück.

Wurde dagegen die abgestofsene — *E* durch die Berührung mit dem Finger entfernt und dann erst der Deckel gehoben, so wurde die vorher gebundene + *E* frei, und wirkte als solche auf das Elektrometer oder konnte einen Funken geben oder zu irgend sonst einem Zwecke verwendet werden. Da von dem Harze direct zu der Metallplatte nichts übergeht, so sieht man leicht, warum dieser Versuch ohne bemerkliche Aenderung im Resultate sehr oft wiederholt werden kann. In der That müsste das Elektrophor, bei richtigem Gebrauche, seine Kraft auf noch so lange Zeit hin ungeschwächt erhalten, wenn nicht die durch Reiben auf dem Harze erregte Elektricität durch Berührung mit der Luft nach und nach weggenommen würde. Das Bestreben der Elektricität, durch die Luft zu entweichen, ist sehr gering, so lange die — *E* des Kuchens und die + *E* des Deckels sich wechselseitig binden und dadurch ihre Wirksam-

keit nach aufsen aufheben. In diesem Zustande und an einem trockenen Orte aufbewahrt, muss sich daher das Elektrophor lange Zeit brauchbar erhalten, d. h. ohne dass das Reiben des Kuchens wiederholt zu werden braucht.

Die Theorie des Elektrophors ist soweit sehr einfach; um nun aber auch den Nutzen und Einfluss des Tellers einsehen zu können, muss man noch einige andere Erfahrungssätze zu Hülfe nehmen. Es ist bekannt, dass die elektrische Atmosphärenwirkung sich nach allen Richtungen hin äufsert und durch Nichtleiter fortpflanzt. Legt man demnach eine recht dünne und ebene Harzscheibe auf eine Metallfläche von ähnlicher Beschaffenheit, die mit dem Boden leitend verbunden ist, und streicht das Harz mit einem Fuchsschwanz, so muss die erregte — *E* sogleich die natürlichen Elektricitäten des Metalls vertheilen. Seine — *E* fliefst ab, seine + *E* wird gebunden und wirkt ihrerseits bindend auf die — *E* an der Oberfläche. Die letztere wird hierdurch gleichsam in das Innere der Harzmasse gezogen und verliert einen grofsen, bei sehr dünnen Harzscheiben sogar den gröfsten Theil ihrer Thätigkeit nach aufsen. Die Folge ist, dass durch Reiben neue Elektricitätsmengen erzeugt und auf dem Kuchen, weit über diejenige Grenze hinaus, welche man ohne Beihülfe einer Metall-Unterlage zu erreichen vermag, angehäuft werden können. Allein diese Elektricität befindet sich auf dem Elektrophor gröfstentheils im gebundenen Zustande und wirkt deshalb auf das Elektrometer direct viel weniger stark, als der damit geladene und abgehobene *Deckel*. Hierin liegt auch der Grund, warum einem gut geriebenen *Kuchen nur* dann, wenn man ihn von seiner Unterlage trennt, scharfe *und lange* Funken entzogen werden können.

Man wird jetzt verstehen, weshalb der einseitig berührte Deckel nur mäfsig stark mit Elektricität beladen werden kann, denn nur die auf dem Kuchen noch frei vorhandene — *E* kann unmittelbar vertheilend darauf einwirken. Berührt man aber Form und Deckel gleichzeitig, so dass beide gleichsam einen einzigen Leiter bilden, so richtet sich das Uebergewicht der vertheilenden Kraft gegen den Deckel, weil dieser der auf der Harzfläche angehäuften — *E* ungleich näher liegt als die Form. So kommt es, dass gleichzeitig mit der — *E* des Deckels auch der gröfste Theil der vorher gebundenen + *E* der Form frei wird, und dass, wenn man einen Finger auf die Form setzt und mit einem andern den Deckel berührt, beide Principe zu einander übergehen und in der Hand die Empfindung eines mäfsigen elektrischen Schlages hervorrufen. Steht die Metallform auf dem Tische und dadurch in leitender Verbindung mit der Erde, so findet bei der blofsen Berührung des Deckels dieselbe Ausgleichung Statt, nur ist eine längere Zeit dazu erforderlich In Folge des ungleichen Abstandes der elektrisirten Harzfläche von der oberen und unteren Metallscheibe kann jedoch nicht alle in der unteren gebundene + *E* nach erfolgter Verbindung beider Scheiben frei werden und fortgehen, oder die Unterlage kann nicht ganz und gar in den natürlichen Zustand zurücktreten, weil man die — *E* des Kuchens mit der + *E* des Deckels nicht in demselben Punkte vereinigt voraussetzen darf. Ein mehr oder weniger grofser Antheil + *E* müsste also stets in der Form gebunden bleiben. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies bei guten Elektrophoren nicht nur nicht der Fall ist, sondern dass sogar nach stattgefundener Berührung beider Metallbelegungen die untere mit — *E* behaftet ist.

Den Grund dieses Verhaltens haben wir in dem sonderbaren Um-

Digitized by Google

stande zu suchen, dass eine durch Reiben elektrisirte Harzplatte auf der nicht geriebenen Fläche die entgegengesetzte elektrische Beschaffenheit annimmt. Der Kuchen des Elektrophors erhält demzufolge auf der unteren mit der Form in Berührung stehenden Fläche positive Elektricität; deren Wirkung jedoch wegen des überwiegenden Einflusses der $-E$ auf der Oberfläche, unter gewöhnlichen Umständen nicht bemerkbar wird. Dieses Uebergewicht der $-E$ hört auf, so wie man dieselbe durch die $+E$ des Deckels beschäftigt. Alsbald gewinnt die $+E$ des Kuchens den eigenthümlichen Charakter der auf einem Nichtleiter vorhandenen freien Elektricität, d. h. sie zeigt eine ihrer Stärke entsprechende Atmosphärenwirkung; sie stofst daher die $+E$ der Form ab und bildet einen verhältnissmäfsigen Theil von deren $-E$.

Diese verschiedenen Einflüsse, welche bei der Erklärung des Elektrophors in Betracht gezogen werden müssen, und die Theorie desselben etwas verwickeln, können leicht auf folgende Art anschaulich gemacht werden.

Man verschaffe sich eine dünne Schellackplatte von 3 bis 4 Zoll Durchmesser und suche, ohne ihr eine Unterlage zu geben, durch Reiben so viel wie möglich Elektricität auf der einen Seite zu erzeugen; man lege sie dann auf eine auf dem Elektrometer angeschraubte Metallplatte von etwas geringerem Durchmesser. Die Pendel werden mit $-E$ divergiren und die Stärke dieser Divergenz zeigt das Maximum der Wirkung, welche unter den gegebenen Umständen erreicht werden konnte; jetzt entferne man die durch Vertheilung frei gewordene $-E$, indem man die metallische Unterlage mit dem Finger berührt; man wird sogleich finden, dass durch erneuertes Reiben neue Mengen von $-E$ auf dem Harze erzeugt werden können und auf das Elektrometer einwirken.

Nachdem die Schellackplatte genügend stark elektrisirt und alle freie $-E$ aus der Elektrometerscheibe, welche den Teller des Elektrophors vorstellt, entfernt ist, bedecke man die Harzfläche mit einer ähnlichen Metallscheibe, welche die Stelle des Deckels vertritt. So wie die letztere berührt wird, divergiren die Pendel mit $+E$, die auf der unteren Platte frei geworden ist. Man leite dieselbe ab und berühre die obere Platte von Neuem; neue Divergenz der Pendel, wiewohl schwächer als vorher. Man kann auf diese Weise längere Zeit fortfahren, abwechselnd oben und unten, jedoch in immer abnehmenden Graden Elektricität wegzunehmen. Durch gleichzeitiges Berühren beider Platten treten diese auf einander folgenden Wirkungen nur in rascherer Folge ein.

Ist endlich der kleine Elektrophor vollständig geladen, so hebe man die Schellackscheibe sammt dem darauf befindlichen Metalldeckel ab. Das Elektrometer wird eine negativ elektrische Spannung zeigen. Diese $-E$ war also vorher auf der unteren Metallplatte, und zwar durch die $+E$ des Harzes gebunden. In der That fallen die Pendel wieder zusammen, so wie die Schellackscheibe in die frühere Lage zurückgebracht wird. Man hebe nunmehr nur den Deckel ab; wieder Divergenz der Pendel mit $-E$, aber beträchtlich stärker als vorher, weil zu der aus dem eben angeführten Grunde frei gewordenen $-E$ noch diejenige hinzutritt, welche aus der Atmosphärenwirkung der freien $-E$ des Harzes auf die natürlichen Elektricitäten der Unterlage entspringt.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass ein Harzkuchen, der an seiner Form nicht festhängt, für beide Elektricitäten benutzt wer-

Digitized by Google

den kann. Wendet man nämlich die geriebene Fläche nach oben, so erhält der Deckel eine positive Ladung: kehrt man die Harzscheibe um, so wird dem Deckel — *E* ertheilt. Doch ist die — *E*, welche auf diesem Wege gewonnen werden kann, stets beträchtlich schwächer als die + *E*.

Die Wirksamkeit eines Elektrophors ist unter sonst gleichen Umständen um so beträchtlicher, je geringer die Dicke des Kuchens und je mehr Berührungspunkte Harz- und Metallflächen einander darbieten. Um diese Bedingung zu erreichen, pflegt man zum Teller eine kreisrunde Scheibe mit hervorstehendem Rande zu nehmen, die aus Messing, Zink oder Zinn, oder auch aus Holz besteht, das mit Metallfolie belegt worden. In diese Form wird die harzige, geschmolzene Masse bis zur Höhe des Randes eingegossen, und noch bevor sie völlig erhärtet ist, der Deckel in der Mitte aufgelegt und mäfsig angedrückt. Damit bei dem Abheben des Deckels der Funke nicht zu dem Rande der Form überspringe, lässt man zwischen beiden ringsum einen freien Raum von wenigstens einem Zoll Breite. Bei den so verfertigten Elektrophoren ist nun allerdings eine sehr innige Berührung der Harzflächen mit ihren Metallbelegungen hergestellt, allein da der Kuchen an seiner Unterlage festhängt und da das Ausdehnungsvermögen beider sehr verschieden ist, so sind sie ungemein leicht der Zerstörung unterworfen. Schon der Transport aus einem kalten in ein warmes Zimmer ist nicht selten der einzige Grund des Zerspringens, wo nicht eines völligen Zerbröckelns des Harzkuchens. Um diesem *Uebelstande* so viel wie möglich vorzubeugen, sucht man dem Schellack, das übrigens wegen seines vollkommneren Isolirungsvermögens jedem andern Harze vorzuziehen ist, durch Beimischung von gemeinem Harz, Terpenthin oder Wachs etwas mehr Geschmeidigkeit zu geben.

Empfehlenswerther sind die gepressten Elektrophore, für deren Verfertigung Pfaff in Gehler's Wörterbuch[1]) eine Vorschrift giebt. — Auf einer vollkommen ebenen und polirten Marmorplatte wird Zinnfolie, etwas gröfser als der Kuchen des Elektrophors werden soll, ausgebreitet; darauf setzt man einen, ebenfalls mit Stanniol umwickelten Ring von Blei oder Holz und gieſst in diese Form die flüssige Harzmasse. Nachdem dieselbe etwas erkaltet, aber noch nicht hart geworden ist, wird sie mit einem Stanniolstreifen bedeckt, und auf diesen eine zweite vollkommen ebene Platte von Marmor oder Spiegelglas gelegt und mit Gewichten so beschwert, dass alle Unebenheiten der Harzoberfläche verschwinden. Der so erhaltene Harzkuchen hängt an der Zinnfolie nicht an, oder lässt sich doch leicht davon ablösen. Er hat überdies den Vorzug, auf beiden Seiten gebraucht werden zu können, und ist der Gefahr, durch die ungleiche Ausdehnung des Tellers Risse zu bekommen, nicht ausgesetzt. Es versteht sich übrigens von selbst, dass seine Wirksamkeit nur dann recht kräftig ist, wenn Unterlage und Deckel vollkommen ebene Oberflächen erhalten. Sehr bequem bietet sich zur Erreichung dieses Zweckes Spiegelglas, das mit Stanniol sehr sorgfältig überzogen ist. Ein Deckel dieser Art muss am Rande durch einen abgerundeten zinnernen Ring, der frei darauf liegt und den Rand einschliefst, gegen das Ausströmen von Elektricität gesichert werden. — Als Composition für den Harzkuchen

[1]) Band 3. Seite 733.

Digitized by Google

empfiehlt Pfaff eine Mischung aus 8 Theilen Kolophonium, 1 Theil Schellack und 1 Theil venetianischem Terpenthin. Isolirender, aber auch theurer ist Schellack mit nur 10 Procent Terpenthin vermischt. Ganz reines Schellack ist schwierig zu einer Scheibe von genügend ebener Beschaffenheit zu verarbeiten. Die Dicke der Scheibe soll wo möglich nicht über 2—3 Linien betragen. An der Stelle des Harzkuchens hat man auch versucht ebene und polirte Glasplatten anzuwenden. Sie werden auf ähnliche Art wie die Scheibe einer Elektrisirmaschine, durch Reiben mit Zinn- oder Zinkamalgam elektrisirt, können aber nur in ganz trockener Luft mit Erfolg gebraucht werden.

Noch bleibt zu bemerken, dass, um mit einem gegebenen Elektrophor ein Maximum der Wirkung erhalten zu können, nicht nur der Kuchen ganz trocken seyn, sondern auch der Katzenpelz, womit er gerieben oder der Fuchsschwanz, womit er gepeitscht werden soll, zuvor erwärmt werden muss. Endlich ist es nöthig, den geladenen Deckel parallel abzuheben, denn kommt er mit der Harzfläche nur an einem Punkte in Berührung, so treten gewöhnlich die condensirende und condensirte Elektricität zu einander über, wodurch nicht nur die Ladung verloren geht, sondern auch die Kraft des Elektrophors ungemein geschwächt wird.

Bei häufig wiederholtem Gebrauche des Elektrophors wird die zur jedesmaligen Ladung erforderliche Berührung von Deckel und Form unbequem. Man pflegt deshalb eine solche Anordnung zu treffen, wodurch beide Belegungen von selbst in metallische Verbindung treten, die nur bei dem Abheben des Deckels unterbrochen wird. Dies geschieht mittelst eines schmalen Stanniolstreifens, der die Form mit der Oberfläche des Kuchens verbindet und darauf festgeklebt ist, oder noch zweckmäfsiger, indem man in der Mitte des Kuchens eine kleine Oeffung anbringt, um dieselbe herum, auf ½ Zoll Abstand das Harz mit Stanniol belegt, und diese Metallverbindung nach unten fortführt. *B.*

Elektroskop (Elektricitätsanzeiger), ist der gemeinschaftliche Namen aller derjenigen Vorrichtungen, deren man sich bedient, um das Vorhandenseyn, so wie die Qualität der Elektricität zu erkennen. Sie beruhen sämmtlich auf der Eigenschaft gleichartiger Elektricitäten, einander abzustofsen, oder ungleichartiger, einander anzuziehen.

Die einfachste Form einer derartigen Vorrichtung ist eine kleine Kugel von Hollundermark, von höchstens 1,5 Linien Durchmesser, die je nach dem Gebrauche an einem Linnen- oder Seidenfaden aufgehängt wird. Sie wird im ersten Falle von einem mit Elektricität behafteten Körper angezogen, sobald die Spannung dieser freien Elektricität stark genug ist, das geringe Gewicht des Hollundermarkpendels zu überwältigen. Der Grund dieser Anziehung ist, wie man leicht einsieht, die durch Vertheilung in der kleinen Kugel entwickelte und gebundene entgegengesetzte Elektricität und eben deshalb ist es auch nöthig, einen ableitenden Faden zu nehmen, weil sich sonst die gleichnamige Elektricität nicht entfernen kann.

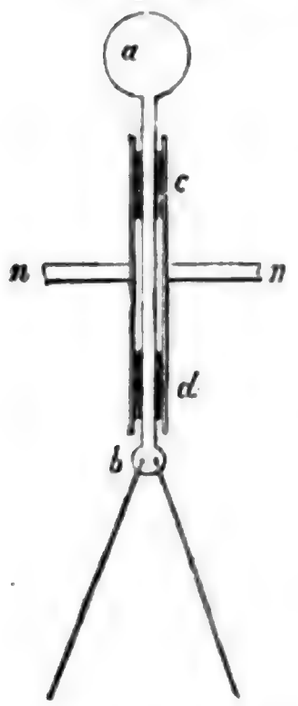
Das an einem Seidenfaden hängende, also isolirte Kügelchen gebraucht man hauptsächlich zur qualitativen Prüfung. Man ertheilt ihm zu dem Ende im Voraus eine bestimmte elektrische Beschaffenheit,

worauf es von dem elektrischen Körper schon aus der Entfernung entweder angezogen oder abgestofsen wird. Bei genügender Annäherung wird es aber auch von ganz unelektrischen Körpern angezogen und darum ist die Prüfung durch Anziehung unsicher.

Empfindlicher als das eben beschriebene Werkzeug ist ein horizontal schwingendes elektrisches Pendel. Es besteht aus einem sehr dünnen Stäbchen von Schellack oder Glas von zwei bis drei Zoll Länge an dessen einem Ende die kleine Hollundermarkkugel oder ein leichtes Metallblättchen befestigt ist. Dieses Stäbchen ist in der Mitte an einem einzigen Coconfaden aufgehängt, so dass es in der Horizontalebene durch die geringste Kraft in Bewegung gesetzt werden kann. Die Art des Gebrauchs bedarf keiner näheren Erklärung.

Die bequemste und darum auch die gebräuchlichste elektroskopische Vorrichtung ist das Elektroskop mit zwei Pendeln, dessen wesentliche Bestandtheile in Fig. 72. abgebildet sind.

Fig. 72.



Zwei sehr leichte die Elektricität leitende Pendel, z. B. Stroh- oder Grashalme, sind mittelst äufserst feiner Metalldrähte, die oben hakenförmig umgebogen worden, bei *b* in den Oeffnungen eines dickeren, am unteren Ende abgeplatteten Drahtes eingehängt und stehen dadurch mit einer Metallkugel *a* oder auch mit einer Metallplatte in leitender Verbindung. Empfängt die letztere Elektricität, so theilt sich dieselbe den Pendeln mit und diese stofsen sich ab. Die Gröfse ihrer Divergenz lässt auf die Stärke der elektrischen Einwirkung schliefsen.

Um diesen Haupttheil des Elektroskops von anderen Leitern möglichst abzusondern, wird der Draht mittelst Stöpseln von Kork oder Seide bei *c* und *d* in einem Glasrohre gut befestigt. Weil aber Glas für sich nicht gut isolirt, so muss dasselbe inwendig dick gefirnisst und aufserhalb auf wenigstens 3 Zoll Länge mit einem Ueberzug von Schellack versehen seyn. In der Mitte der Länge ist eine Fassung (die von Metall seyn kann) angekittet, um den Apparat bequem aufstellen zu können. Es könnte einfacher und eben so sicher erscheinen, den Draht unmittelbar mit Schellack zu umgeben; allein das so eingerichtete Elektroskop, wenn auch vortrefflich isolirt, wird alsdann zu feineren Versuchen unbrauchbar, indem die mitgetheilte Elektricität sich zum Theile in der den Verbindungsdraht umgebenden Harzschicht festsetzt; wodurch nach Entfernung der Ladung sogleich eine neue, wenn auch schwächere hervorgerufen, also die gänzliche Entladung erschwert und unsicher wird.

Man pflegt das Elektroskop bis an die Fassung *n n* in ein Glasgefäfs einzusenken, um dadurch zufälligen äufseren Einwirkungen zu begegnen. Wenn die Fassung luftdicht aufgeschliffen ist oder eingeschraubt werden kann, so lässt sich durch Einbringen von etwas Chlorcalcium die Anwendbarkeit des Apparates zumal in Vorlesungen bedeutend erhöhen, denn gerade die inneren Theile, auf welchen sich die mitgetheilte Elektricität am meisten anhäuft, sind auch dem nachtheiligen Einflusse der Feuchtigkeit am meisten ausgesetzt. Die Pendel

BIBLIOTHECA REGIA

müssen jedoch in diesem Falle aus gut leitenden Substanzen, z. B. aus dünnen Streifen von Metallblatt, die man am abgeplatteten Ende des Drahtes an beiden Seiten mit etwas Gummi anheftet, verfertigt werden, weil die unvollkommneren Leiter, wie die Strohhalme, unter dem Einflusse des Chlorcalciums in dem Grade austrocknen, dass sie die einmal empfangene Elektricität nur schwierig wieder abgeben.

Die Empfindlichkeit eines Elektroskops ist neben der Güte seines Isolirungssystems hauptsächlich von der Beschaffenheit der Pendel abhängig. Je nachdem man einen mehr oder weniger hohen Grad derselben erzielen will, wählt man daher zu den Pendeln: Hollundermarkkügelchen oder Strohhalme oder schmale Streifen von unächtem oder endlich von ächtem Blattgold. Wo also Empfindlichkeit eine Hauptbedingung ist, darf überhaupt nur ächtes Blattgold angewendet werden.

Es ist ersichtlich, dass nichts Anderes als das Gewicht der Pendel sich der elektrischen Abstofsung widersetzt. Nun weifs man, dass die Elektricität sich an den Kanten eines Streifens mehr anhäuft, als in der Mitte. Schmale Goldblättchen nehmen daher verhältnissmäfsig zu ihrer Oberfläche und ihrem Gewichte mehr Elektricität auf und stofsen sich stärker ab, als breitere Streifen. Auch die Länge der Blättchen trägt wesentlich bei, die Empfindlichkeit zu steigern.

Ein genügend isolirtes Elektroskop mit Goldblättchen von 2,5—3 Zoll Länge und etwa $^3/_4$ Linien Breite muss, wenn man der Platte desselben die durch Berührung einer Zink- mit einer Kupferscheibe erregte und nach der Trennung beider Scheiben frei gewordene Elektricität mittheilt, und diesen Versuch 3—4mal wiederholt, einen bemerkbaren Ausschlag geben.

Man hat die Empfindlichkeit auch dadurch zu vermehren gesucht, dass man an den inneren Glaswänden Stanniolstreifen, welche aufserhalb mit gröfseren leitenden Massen in Verbindung standen, bis zur Höhe der Goldblättchen und in der Ebene des Ausschlage-Winkels hinaufführte. Durch diese Vorkehrung wird jedenfalls der Vortheil erreicht, dass die Goldblättchen nicht an den Gefäfswänden anhängen.

Wenn das Elektroskop in der Weise gebraucht werden soll, dass man demselben die Elektricität eines Körpers direct mittheilt, so dient hierzu die an dem oberen Drahtende befestigte Metallkugel, deren geringer Umfang und regelmäfsige Gestalt sehr gut geeignet ist, ein schnelles Zerstreuen der eingeprägten Elektricität zu verhindern. Soll dagegen der elektrische Körper durch seine vertheilende Kraft wirken, so ist es am besten, die Kugel durch eine Scheibe von ungefähr 3 Zoll Durchmesser zu ersetzen, weil hierdurch die durch den Einfluss der Vertheilung in den Pendeln angehäufte Elektricität und folglich die Empfindlichkeit bedeutend vergröfsert wird.

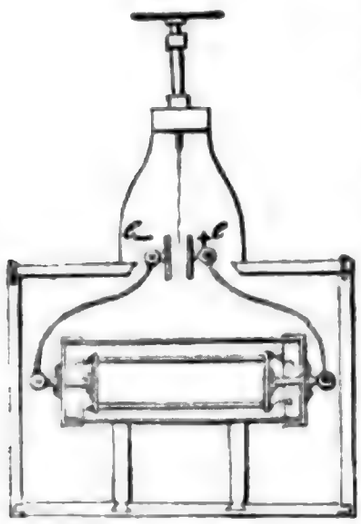
Die Eigenschaft, dass leichtbewegliche und mit einem elektrischen Leiter zusammenhängende Körper einander fliehen, ist schon zu Anfang des vorigen Jahrhunderts bemerkt und als Erkennungsmittel der Elektricität benutzt worden. Das Elektroskop mit zwei Pendeln von Hollundermark hat Canton im Jahre 1753 eingeführt; aber erst die späteren Verbesserungen von Cavallo haben daraus ein auch zu empfindlicheren Versuchen brauchbares Werkzeug gemacht. Bennet vertauschte die Kork- oder Hollundermarkkügelchen mit Goldblättchen. Die Strohhalme hat Volta zuerst angewendet. Sehr häufig werden diese verschiedenen

Digitized by Google

Elektroskope nach den Namen dieser Physiker, welche den Gebrauch derselben einführten, benannt.

Ohne uns auf die Beschreibung elektroskopischer Vorrichtungen, die theils weniger zweckmäfsig eingerichtet, theils nur zu irgend einem speciellen Zwecke gebraucht worden sind, einzulassen[1]), wollen wir gleich zu dem empfindlichsten aller derartigen Werkzeuge übergehen, welches gewöhnlich nach Bohnenberger benannt wird, dessen Erfindung man aber eigentlich Behrens verdankt.

Fig. 73.



Dieses Instrument, Fig. 73, nach den neuesten von Fechner daran angebrachten Verbesserungen, besteht aus einer trockenen oder Zamboni'schen Säule von 800—1000 Plattenpaaren von 1,5 Zoll Durchmesser, die in einem dickgefirnissten Glascylinder eingeschlossen und in einem passenden Kästchen von Holz in horizontaler Lage befestigt ist. Der Glascylinder ist an beiden Enden mit Metallkappen geschlossen, die mit den Polen der Säule in directer leitender Verbindung stehen, und folglich die Elektricität derselben annehmen müssen. Mittelst zweier Drähte, die aus einem im Deckel des Kastens angebrachten Spalt hervorragen, und mit den Metallfassungen des Cylinders durch Gelenke verbunden sind, kann nun die Elektricität heraufgeführt und auf zwei kleinen Scheibchen von Messing von 8 Linien Durchmesser, mit den Enden der Drähte ebenfalls durch Gelenke zusammenhängend, verbreitet werden. Diese Scheibchen bilden also die eigentlichen Endpunkte der Säule. Sie können vermittelst der Gelenke beliebig einander genähert oder von einander entfernt und doch zugleich beide Flächen in verticaler Stellung, und also parallel einander gegenüber erhalten werden. Zwischen beiden schwebt ein langes, schmales Goldblättchen, das ähnlich wie bei anderen Elektroskopen in einer Glasglocke, am unteren Ende eines wohl isolirten Drahtes hängt, dessen oberes aus der Glocke hervorgehendes Ende die Platte eines Condensators oder eine andere Metallplatte trägt. Das Goldblättchen kann zwischen beiden Polen, wenn dieselben nicht gar zu nahe stehen, leicht eine Gleichgewichtslage annehmen. Aber die geringste Menge von Elektricität, die man ihm ertheilt, ändert diese Lage; es wird sich nämlich von dem gleichartig elektrischen Pole entfernen, dem ungleichartig elektrischen nähern, bis zur Herstellung einer neuen Gleichgewichtslage, oder selbst bis zum Anschlagen an dem Polende. Die Gröfse und Schnelligkeit dieser Bewegung gewährt ein oberflächliches Urtheil über die Stärke der mitgetheilten Elektricität und die Richtung des Weges zeigt die Qualität derselben an. Soll das Blättchen genau in der Mitte zwischen beiden Polen hängen, so ist es nothwendig, dass beide stets mit Elektricität von gleicher absoluter Dichtigkeit behaftet bleiben. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte des Glascylinders eine Oeffnung, durch welche ein Messingdraht bis zu dem Mittelpunkte der Säule eindringt. Das äufsere Ende desselben ist mit einem kleinen, aus dem Holzkasten isolirt hervorstehenden Knopfe versehen.

---

[1]) In Betreff des Henley'schen Elektrometers s. Elektrisirmaschine.

So oft letzterer mit dem Finger berührt wird, erhalten beide Pole eine elektrische Ladung von gleicher absoluter Dichtigkeit.

Die besten Elektroskope mit trockener Säule besitzen einen so hohen Grad der Empfindlichkeit, dass wenn man an dem oberen Drahtende eine dreizöllige ebengeschliffene Kupferplatte anschraubt, auf diese eine ähnliche Zinkplatte setzt und dann wieder abhebt, das Goldblättchen sich dem positiven Pole bis zum Anschlagen nähert, selbst wenn der Abstand beider Polscheibchen 12 Linien beträgt. *B.*

Elemente (chemische), Grundstoffe, Urstoffe, heifsen die chemisch unzerlegbaren, aus ihren Verbindungen abscheidbaren Stoffe, welche unsern Planeten zusammensetzen. Die Zahl der gegenwärtig bekannten Grundstoffe beträgt 59; sie heifsen:

Aluminium, Antimon, Arsenik, Baryum, Beryllium, Blei, Bor, Brom, Cadmium, Calcium, Cer, Chlor, Chrom, Didym, Eisen, Fluor, Gold, Jod, Iridium, Kalium, Kobalt, Kohle, Kupfer, Lanthan, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Phosphor, Platin, Quecksilber, Rhodium, Rhutenium, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Silber, Silicium, Stickstoff, Strontium, Tantal, Tellur, Thorium, Titan, Uran, Vanadium, Wasserstoff, Wismuth, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn, Zirconium.

Jene Elemente bilden die Grundlage der heutigen Chemie, und sind gröfstentheils das unmittelbare Ergebniss der experimentellen Forschungen des letzten Jahrhunderts. Je weniger man zur Erkenntniss derselben auf einem anderen Wege als durch das Experiment gelangen kann, um so begreiflicher ist es, dass in demjenigen Zeitalter der Naturforschung, wo die blofse Speculation als die einzige sichere Methode galt, nicht eins der heutigen Elemente als solches erkannt worden ist, und dass überhaupt die Vorstellungen von dem, was man als Grundstoffe zu betrachten habe, ebenso sehr von einander abweichen, als sie an und für sich unklar und unfruchtbar gewesen sind.

Die bekannten Elemente des Aristoteles, Feuer, Wasser, Luft, Erde, denen die Ansicht zu Grunde lag, dass es unter den sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Materie gewisse Grundeigenschaften gebe, welche vorzugsweise das Wesen der Materie bedingen, galten eben nur als Repräsentanten dieser Grundeigenschaften, ohne dass dabei die Möglichkeit einer chemischen Zerlegung überhaupt in Betracht kam. Von ebenso geringer Bedeutung für die Fortbildung der Wissenschaft sind diejenigen Ansichten gewesen, welche das spätere Zeitalter der Alchemie und medicinischen Chemie hervorgerufen hat. Es ist begreiflich, dass eine chemische Theorie, welche Schwefel, Quecksilber und Salz als die Elemente der Körperwelt hinstellte, und auf der Metallverwandlung als einer erfahrungsmäfsig begründeten Thatsache fufste, keine Früchte tragen konnte. Erst Boyle legte um die Mitte des 17ten Jahrhunderts den Grund zu einer wissenschaftlicheren Behandlung der Chemie. Indem er die Methode des Aristoteles, von allgemeineren Begriffen dnrch Speculation zur Erkenntniss der einzelnen Thatsachen zu gelangen, bekämpfte, und auf gleiche Weise die Elemente der Alchemisten als unhaltbar verwarf, bezeichnete er die Beobachtung und das Experiment als die einzige sichere Grundlage zu einer richtigen Erkenntniss der elementaren Zusammensetzung der Körperwelt. Obschon diejenigen Stoffe, welche er und seine nächsten Nachfolger als einfache

ansahen, späterhin gröfstentheils als noch zusammengesetzte erkannt worden sind, so folgte er doch demselben Princip, welches noch jetzt Geltung hat, nämlich die aus ihren Verbindungen abscheidbaren Körper so lange als einfache Stoffe zu betrachten, als sie nicht weiter in einfachere Bestandtheile zerlegt werden.

Ob die 59 Stoffe, welche gegenwärtig für die Elemente unserer Erde gehalten werden, wirklich einfache Stoffe sind, oder ob sie künftig noch einer weiteren Zerlegung unterworfen seyn werden, liegt aufser dem Bereich unseres Wissens. Kann auch die Möglichkeit eines solchen Fortschritts der Chemie nicht in Abrede gestellt werden, so sprechen wenigstens keine Thatsachen überzeugend genug, um die Zusammengesetztheit des einen Elements wahrscheinlicher zu machen, als sie bei den übrigen vorausgesetzt werden darf. Wenn der Indifferentismus des Stickstoffs eine Zeit lang an der Einfachheit desselben zweifeln liefs, so ist dieser Zweifel wenigstens von dieser Seite her als ein unbegründeter anzusehen, seitdem neuere Untersuchungen gezeigt haben, dass er sich unmittelbar mit Kohle zu Cyan vereinigt.

Mit etwas gröfserer Sicherheit lässt sich die Frage verneinend beantworten, ob wir schon jetzt alle unsern Planeten constituirenden Grundstoffe kennen gelernt haben. Denn abgesehen davon, dass noch fast jedes Jahr die Entdeckung eines neuen Elements gebracht hat, reicht schon eine einfache Vergleichung der geringen Tiefe, bis zu welcher man in die äufserste Erdrinde eingedrungen ist, mit dem unendlich mal gröfseren unbekannten Kerne hin, um der Vermuthung, dass in dieser der Untersuchung unzugänglichen Erdmasse noch viele Elementarbestandtheile, namentlich mit sehr hohem specifischen Gewichte angehäuft liegen mögen, von denen keins jemals bis zur Oberfläche gelangt ist, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ertheilen, eine Vermuthung, welche durch das locale und an gewisse Gebirgsformationen gebundene Vorkommen mehrerer der bekannten Elemente sehr unterstützt wird.

Von den genannten Elementen nehmen nur wenige, wie das Silicium, Aluminium, Calcium, Kalium, Sauerstoff u. a. an der Constituirung der Hauptgebirgsmassen der Erdoberfläche Theil; die meisten gehören zu den seltneren, wenig verbreiteten, und einige derselben, wie Thorium, Zirconium, Pelopium etc. werden so selten angetroffen, dass kaum ihre Haupteigenschaften bekannt sind.

Die Eigenschaft der Metalle, den nach ihnen sogenannten Metallglanz zu verbreiten, und gute Leiter der Wärme und Elektricität zu seyn, hat zu einer Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloïde (Nicht-Metalle), denen jene Eigenschaft fehlen, Veranlassung gegeben. (Vor der Entdeckung der Alkali-Metalle galt aufserdem noch das hohe specifische Gewicht für ein charakteristisches Kennzeichen der ersteren.) Abgesehen davon, dass dieser Classification blofs physikalische Merkmale zum Grunde liegen, entspricht sie auch darum nicht ganz den Anforderungen eines chemischen Systems, weil sie Körper, wie Schwefel, Selen und Tellur, u. a., welche sich durch die Aehnlichkeit ihres chemischen Verhaltens eng an einander anschliefsen, von einander trennt. (Vergl. Metalle, Metalloïde.)

Eine naturgemäfsere und dem Princip des chemischen Lehrgebäudes entsprechendere Eintheilung möchte diejenige seyn, welche die einzelnen chemisch verwandten Stoffe in Gruppen zusammenstellt. Indem man

dabei die Gruppen möglichst nach dem elektrochemischen Systeme ordnet, entsteht folgende Reihe:

Sauerstoff.	Pelopium.	Zirconium.
Schwefel.	Niobium.	Thorium.
Selen.	Tantal.	Aluminium.
Tellur.	Titan.	Beryllium.
		Yttrium.
Fluor.	Osmium.	Cerium.
Chlor.	Gold.	Lanthan.
Brom.	Iridium.	Didym.
Jod.	Platin.	
	Rhutenium.	Baryum.
Stickstoff.		Strontium.
Phosphor.	Rhodium.	Calcium.
Arsenik.	Palladium.	Magnesium.
Antimon.	Silber.	Lithium.
	Quecksilber.	Natrium.
Kohlenstoff.	Kupfer.	Kalium.
Bor.	Wismuth.	
Silicium.	Blei.	Wasserstoff.
Chrom.	Uran.	
Vanadin.	Mangan.	
Molybdän.	Kobalt.	
Wolfram.	Nickel.	
	Eisen.	
	Zinn.	
	Kadmium.	
	Zink.	

K.

Elemi, *gummi* oder *resina Elemi.* Von diesem Harze, das zu Firnissen und in der Heilkunde angewendet wird, giebt es zwei Sorten, das gemeine oder westindische Elemi, das wahrscheinlich von einer Icica-Art abstammt, und nach gemachten Einschnitten aus den Bäumen ausfliefst, und das ostindische, welches von *Balsamodendron zeylanicum Kunth.* abgeleitet wird. Letzteres gilt für vorzüglicher, kommt aber selten mehr im Handel vor; beide Sorten sind übrigens im Aeufsern sehr ähnlich. Das Elemiharz kommt gewöhnlich in durchscheinenden, fettglänzenden, meistens in Palmblätter eingewickelten Massen von gelber Farbe und 1,08 specif. Gew. vor. Im frischen Zustande ist es ziemlich weich, wird aber nach und nach härter. Es ist leicht schmelzbar, hat einen balsamisch bittern Geschmack und eigenthümlichen gewürzhaften Geruch. Es leuchtet im Dunkeln, wenn es gerieben oder erwärmt wird. Nach Bonastre enthält das Elemi 0,6 eines in Weingeist leicht auflöslichen, sauer reagirenden Harzes; 0,24 eines krystallisirbaren schwer löslichen Harzes; 0,125 ätherisches Oel; 0,02 bittere extractförmige Materie und 0,015 fremde Einmengungen. Beim Destilliren der Alkohol-Lösung des Elemi ging aufserdem ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper von süfslichem Geschmack und saurer Reaction mit über. Nach Vogel reagirt auch die wässerige Abkochung des Elemi schwach sauer. Der Gehalt des Elemi an ätherischem Oel ist je nach seinem Alter sehr veränderlich; Stenhouse fand davon in einem Elemi nur 3½ Proc.

Das krystallisirbare Elemiharz wird nach H. Rose rein erhalten, indem man mit kaltem Weingeist ausgezogenes Elemi in kochendem Alkohol auflöst, woraus es sich beim Erkalten in vollkommen weifsen kleinen, der Form nach nicht näher bestimmbaren Krystallen abscheidet. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die Auflösung ist neutral und wird durch Metallsalze nicht gefällt, aber durch Ammoniak in eine weifse, nicht sehr consistente Gallerte verwandelt. Das auf angegebene Weise erhaltene Harz hat nach Hess und Marchand die Zusammensetzung: $C_{40}H_{66}O$, welche Formel mit der von Laurent für das krystallisirbare Anime-Harz aufgestellten, sowie mit der von Dumas für das Harz aus der Wurzel des Theerbaums (*l'arbre à brai*) gefundenen übereinstimmt. Rose's Analysen stimmen indessen zum Theil besser mit der Formel: $C_{40}H_{68}O$, und es ist sonach noch ungewiss, welche von beiden die richtige ist.

Wird die Alkoholauflösung dieses Harzes im luftleeren Raume oder in sehr gelinder Wärme verdunstet, so scheidet sich neben unverändertem krystallinischen Harze auch ein Harz in amorphen glasartigen, weifsen oder gelblichen Massen ab, welches von ersterem mit unbewaffnetem Auge oft nicht unterschieden, und davon nicht vollständig getrennt werden kann. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Harzes ist von der obigen verschieden und dieses um so mehr, je mehr von der amorphen Modification es enthält. Es zeigt, bei + 100° getrocknet, einen geringern Kohlenstoff- und einen gröfsern Sauerstoff-Gehalt und seine Zusammensetzung ist so, wie wenn man zu einer der obigen Formeln Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, in verschiedener Menge hinzuaddirt. Es scheint demnach, dass dieses Harz beim Verdunsten seiner weingeistigen Auflösung Wasser oder dessen Elemente aufnimmt. Das andere im Elemi enthaltene und daraus durch Digestion mit sehr wasserhaltigem Weingeist und Erkalten des Auszuges dargestellte Harz hat eine der des glasigen Harzes analoge Zusammensetzung: es enthält 76,80 Kohlenstoff, 11,89 Wasserstoff und 11,31 Sauerstoff (H. Rose)[1].

Schn.

Elemin. Ein von Baup aus dem Elemi ausgeschiedenes Harz, welches wahrscheinlich mit dem von Rose untersuchten (s. Elemi) identisch ist, welches aber nach Baup glänzende, rhombische, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen bildet. *Schn.*

Elemiöl. Formel: C_3H_8 (Stenhouse, Deville). Das im Elemi enthaltene und daraus durch Destillation mit Wasser abzuscheidende ätherische Oel ist durchsichtig und ungefärbt, von angenehmem Elemigeruch und scharfem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser; in wasserhaltigem Weingeist löst es sich wenig, in Alkohol und Aether leicht auf. Specif. Gew. 0,852 bei + 24° (Stenhouse); nach Deville dagegen ist es = 0,849 bei + 11°,5. Es siedet bei + 166° nach Stenhouse, bei + 174° nach Deville. Es ist brennbar mit leuchtender rufsender Flamme. Sein Lichtbrechungsvermögen ist dem des Terpenthinöls gleich; es lenkt den Lichtstrahl auf der Polarisations-Ebene nach links ab und sein Rotationsvermögen ist auf eine Länge von 100 Millim. = 90,3. Durch Hineinleiten von Chlorwas-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLVIII. und LIII.

Digitized by Google

serstoffgas bilden sich eine flüssige und eine starre Verbindung, beide nach der Formel: $C_{10}H_{16} + H_2Cl_2$ zusammengesetzt. Die starre Verbindung zeigt kein Rotationsvermögen (Deville). *Schn.*

Elephantenläuse. Unter diesem Namen findet man in den Apotheken die Früchte zweier Bäume, die jedoch nur noch als sympathetisches Mittel angewendet werden. Die westindischen Elephantenläuse kommen von *Anacardium occidentale L.*, sind nierenförmige, etwa 1 Zoll lange Nüsse, mit öligem, süfsem Kern der essbar ist und wie die Mandeln benutzt wird. Zwischen ihrer äufseren und inneren Schale findet sich ein scharlachrother ätzend-scharfer Saft, der als blasenziehendes Mittel angewendet werden kann. Er enthält unter Anderem Gerbsäure, Gallussäure, Gummi und Harz.

Die ostindischen Elephantenläuse, von *Semecarpus Anacardium L.*, sind herzförmig-eirunde, platte, etwa 3/4 Zoll lange Nüsse, mit ölig mildem Kerne. Die zellige Schale enthält einen öligen, ätzend-scharfen Saft, der an der Luft schwarz wird und auf Leinwand und Baumwolle unvertilgbare Flecke macht, weshalb er zum Zeichnen der Zeuge dient. Er hat in dieser Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Safte des Sumachs (*Rhus radicans*). *S.*

Elfenbein ist die Substanz der Stofszähne des Elephanten. Im weiteren Sinn wird jedoch auch die Masse der übrigen Elephantenzähne, der Zähne des Wallrosses, des Narwalls und anderer Thiere mit diesem Namen belegt und als Elfenbein verarbeitet. Auch die fossilen Elephantenzähne werden, wenn sie noch gut erhalten sind, als Elfenbein benutzt. Ueber die Bestandtheile des Elfenbeins und der Zähne überhaupt s. d. Art. Zähne. *Schn.*

Elfenbeingelb. Eine von Robert in Sévres erfundene Porcellanfarbe, welche nach der Analyse von Salvetat aus 19,22 Kieselsäure, 57,04 Bleioxyd, 3,08 Natron, 0,44 Kali, 7,09 Borsäure, 6,12 Eisenoxyd, 2,99 Zinkoxyd, und 3,41 Antimonsäure besteht [1]). *Schn.*

Elfenbein, schwarzgebranntes, s. Beinschwarz.

Elfenbein, vegetabilisches. — Die Cotyledonen in den Fruchtknoten von *Phytelephas macrocarpa*, einer südamerikanischen, den Palmen verwandten Pflanze, bilden beim Reifen einen weifsen harten Körper, der wegen seiner Härte und Politurfähigkeit den Namen vegetabilisches Elfenbein erhalten hat, und mehrfache Anwendung zu Drechslerarbeiten gestattet. Es besteht nach Arthur Connell in 100 Theilen aus: Gummi 6,73; Legumin 3,80, Albumin 0,42; fettes Oel 0,73; Asche 0,61; Wasser 9,37; Cellulose 81,34.

v. Baumhauer [2]) hat daraus durch abwechselndes Behandeln mit Kalilauge, Alkohol, Aether und Essigsäure die Cellulose im möglichst reinen Zustande dargestellt und analysirt. Seine Resultate stimmen mit den von Payen und Fromberg angestellten Analysen des Pflanzenzellgewebes nahe überein. *K.*

Elixir. *Elixir.* Die ursprüngliche Bedeutung dieses Wortes ist bereits in dem Artikel Alchemie, Bd. I, S. 180, angegeben worden. Man wird daraus leicht erkennen, wie die derselben zu Grunde liegen-

---

[1]) Ann. de Chim. et de Ph. III. Sér. XV. p. 120.
[2]) Scheikond. Onderzoek. II. p. 62.

den mysteriösen Ideen sehr bald die Erfindung einer grofsen Anzahl von flüssigen, aus den verschiedenartigsten, meist organischen Stoffen zusammengesetzten Arzneien hervorrief und für diese den allgemeinen Namen Elixir veranlasste. Aber ganz im Sinne der Alchemie hielten die Erfinder die Bereitung ihrer Fabricate geheim und sie verbreiteten davon ungewöhnliche, mit unseren jetzigen Ansichten unvereinbare Eigenschaften und Wirkungen. Bei der damaligen Leichtgläubigkeit gelang es ihnen, das Publicum zu täuschen und mit ihren, nach den fälschlich beigelegten Wirkungen speciell bezeichneten Elixiren sehr lucrative Geschäfte zu treiben. Daher machen gerade die Elixire einen grofsen Theil von den Arzneien aus, womit in früheren Zeiten ein grenzenloser Betrug getrieben wurde, der auch noch jetzt nicht als ganz unterdrückt angesehen werden kann.

Da die Bestandtheile derselben gröfstentheils organische und diese oft sehr zahlreich waren, so würde die Natur der Elixire und die Bedeutung derselben als Arzneiformen im Sinne der jetzigen Zeit nicht so bald erkannt worden seyn, wenn nicht die Bereitung derselben von Zeit zu Zeit verrathen und öffentlich mitgetheilt worden wäre. Man erkannte darin beachtenswerthe Arzneiformen, und Aerzte und Pharmaceuten bemüheten sich dann, zweckmäfsigere Gemische nach denselben Principien zusammenzusetzen, wofür sie den allgemeinen Namen *Elixirium* beibehielten und diesem bald nach den wichtigsten Bestandtheilen, bald nach den Wirkungen gewählte Trivialnamen hinzufügten. Solche Zusammensetzungen fanden allmälig bei Aerzten eine allgemeine Anerkennung, so dass sie von Pharmacopoeen aufgenommen wurden und ältere Pharmacopoeen und Dispensatorien eine nicht unbedeutende Anzahl davon enthalten, die aber in neueren Büchern der Art sehr beschränkt und zum Theil in der Zusammensetzung sehr verändert worden ist, indem man als überflüssig erachtete Stoffe weggelassen und häufig dafür andere dem Zweck entsprechendere hinzugefügt hat.

Es ist schwer, mit wenig Worten einen allgemeinen Begriff von der Natur dieser Elixire zu geben und diese dadurch von Essenzen und Tincturen zu unterscheiden. Allerdings sind diese im eigentlichen Sinne des Wortes die Lösungen der löslichen Bestandtheile aus nur einer Substanz, erhalten durch Ausziehen daraus mit Weingeist, Wein, Wasser u. s. w., während das Wort Elixir nur dann in Anwendung kommt, wenn mit denselben Flüssigkeiten mehrere Substanzen auf ein Mal extrahirt und dadurch Lösungen von zahlreicheren Stoffen erhalten worden sind. Aber dadurch unterscheidet sich ein Theil der Elixire nicht wesentlich von zusammengesetzten Tincturen und Essenzen, wiewohl man die Auszüge nur dann so zu nennen pflegt, wenn sie klar sind und in Folge einer gröfseren Quantität von dem Lösungsmittel eine hellere Farbe haben, aber Elixire, wenn sie concentrirter sind, eine dunklere Farbe und trübe oder bei der Aufbewahrung sich leicht trübende Beschaffenheit haben. Inzwischen wird die gröfsere Anzahl der Elixire von Lösungen und Extracten, Salzen, ätherischen Oelen u. s. w. in einfachen, meistens aber zusammengesetzten Tincturen ausgemacht, und haben diese eben dadurch eine sehr dunkle, oft fast schwarze, stets trübe Beschaffenheit. Einige Elixire sind auch blofse Gemische von flüssigen Arzneikörpern, welche ein klares und klar bleibendes, gewöhnlich aber in Folge wechselseitiger Veränderung ein trübes oder doch bald nachher trübe werdendes Gemische geben.

Im Allgemeinen sind daher Elixire flüssige, meistens trübe, oder nach neueren Vorschriften durch Filtration geklärte und dunkel gefärbte Arzneiformen, zusammengesetzt aus den verschiedenartigsten, oft sehr vielen, zuweilen durch die Vermischung bald mehr, bald weniger veränderter Arzneikörper, wie dies am besten erkannt wird, wenn hier Vorschriften für einige, verschiedene, noch von neueren Pharmacopoeen beibehaltenen Elixiren mitgetheilt werden:

Elixir acidum Halleri. Ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure. Enthält demnach, s. Bd. I, S. 209, unveränderten Alkohol und Schwefelsäure und aus beiden neu gebildetes schwefelsaures Aethyloxyd-Wasser $= \dot{A}e\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ oder die sogenannte Schwefelweinsäure. Es ist klar und farblos. Hat in neueren Pharmacopoeen den Namen *Mixtura sulphurico-acida* erhalten.

Elixir ad longam vitam. Lebenselixir. Nach der neuesten Preufsischen Pharmacopoe werden 10 Drachmen Aloë, Lärchenschwamm, Rhabarber, Zittwer, Enzian, Galgant, Myrrhe und Theriak, von jedem 8 Scrupel und aufserdem 2 Scrupel Safran und 4 Unzen Zucker zugleich mit 4 Pfund Franzbranntwein durch Digestion ausgezogen, die gebildete Lösung ausgepresst und filtrirt. Sie ist schwarzbraun und klar.

Elixir Aurantiorum compositum. Nach der Pharm. Hann. werden 4 Unzen Pomeranzenschalen, 2 Unzen unreife Pomeranzen, 2 Unzen Zimmtcassie und 1 Unze kohlensaures Kali mit 4 Pfund Malaga ausgezogen und in der erhaltenen Tinctur die Extracte von Wermuth, Cascarille, Enzian und Bitterklee zu 1 Unze eines jeden aufgelöst und das schwarzbraune trübe Liquidum mit 2 Drachmen Citronenöl und 2 Unzen Hoffmanns-Tropfen vermischt.

Elixir viscerale Hoffmanni. Man löst nach der Pharm. Hann. die Extracte von Cardobenedict, Cascarille, Tausendgüldenkraut, Enzian und Myrrhe zu 2 Drachmen eines jeden in 8 Unzen Pomeranzenrinden-Tinctur und 2 Pfund Malaga auf.

Elixir viscerale Kleinii ist dasselbe Elixir, aber vermischt noch mit ½ Unze essigsaurem Kali.

Elixir e succo Liquiritiae s. Elixir pectorale Regis Daniae. Man löst 2 Unzen Lakritzensaft in 6 Unzen Fenchelwasser auf und vermischt die Lösung mit 2 Unzen Liquor Ammonii anisatus.

Elixir vitrioli Mynsichti s. Tinctura aromatica acida. Man vermischt 24 Theile Tinctura aromatica mit 1 Theil Schwefelsäure.

Elixir roborans Whyttii s. Tinctura Chinae composita. Man extrahirt 4 Unzen braune Chinarinde, 1½ Unze Pomeranzenschalen und 1½ Unze Enzian mit 4 Pfund Franzbranntwein und filtrirt die durch 6tägige Digestion gebildete Lösung.

Elixir Proprietatis Paracelsi. Nach der Pharm. Bor. werden 2 Unzen Aloë, 2 Unzen Myrrhe, 1 Unze Safran mit 2 Pfund Weingeist und 2 Unzen verdünnter Schwefelsäure übergossen, und die nach 4tägiger Digestion gebildete Lösung filtrirt. *Wrs.*

Elixivatio, Auslaugung, ist eine pharmaceutische oder technische Operation, durch welche der lösliche Theil irgend eines Gemenges organischer Substanzen durch ein Lösungsmittel zu geeigneter Benutzung entzogen wird. Diese Operation heifst Aussüfsen oder Auswaschung, wenn nicht die Auflösung, sondern der ungelöst bleibende Rückstand benutzt wird. Auf die Erschöpfung organischer Sub-

stanzen angewendet, nennt man dieses Verfahren Ausziehung (*Extractio*). Die wesentlichsten der bei der Auslaugung zu erfüllenden Bedingungen sind: die auszulaugende Substanz muss möglichst gleichförmig in den Zustand versetzt seyn, dass sie von dem Lösungsmittel auf das Leichteste angegriffen wird, das Eindringen des Lösungsmittels muss gleichförmig in horizontaler Richtung von oben nach unten geschehen, die zuerst ablaufenden Lösungen müssen, wenn sie noch nicht vollständig gesättigt sind, auf's Neue über die auszulaugende Substanz gegossen und die zuletzt ablaufenden, schwachen Lösungen bei künftigen Operationen derselben Art anstatt des reinen Lösungsmittels angewendet werden. Man erhält auf diese Weise möglichst concentrirte Lösungen (Laugen), die, falls sie zur Trockniss verdampft werden müssen, verhältnissmäfsig wenig Brennmaterial erfordern. — Das Auslaugen kommt in Anwendung bei der Bereitung der Seife, der Pottasche, des Salpeters u. a. m. — *S.*

Ellagsäure. (*Acid. ellagicum.* Bezoarsäure). Sie wurde zuerst von Chevreul [1]) beobachtet und später von Braconnot sowie von Pelouze [2]) untersucht. Braconnot gab ihr den Namen Ellagsäure, gebildet durch Umkehrung des Wortes Galle (Gallapfel). Nach Grischow kommt sie in den Wurzeln von *Tormentilla erecta* fertig gebildet vor und Wöhler und Merklein fanden eine Art der Bezoare daraus bestehend. — Schon Taylor hatte vermuthet, dass die in diesen Bezoaren enthaltene Säure Ellagsäure sey. Lipowitz hatte sie für eine eigenthümliche Säure gehalten und Bezoarsäure genannt. Wöhler und Merklein [3]), die diesen Namen beizubehalten vorschlugen, wiesen ihre Identität mit der Ellagsäure nach, berichtigten die früher von Pelouze aufgestellte Formel und unterwarfen sie einer ausführlicheren Untersuchung.

Nach ihnen ist die Formel für die wasserfreie Säure in den Salzen $= C^{14} H^2 O^7 = \bar{E}l$.

		Zusammensetzung	in 100 Thln.
14 Aeq.	Kohlenstoff . .	1051,68 . .	59,195
2 »	Wasserstoff . .	24,96 . .	1,405
7 »	Sauerstoff . .	700,00 . .	39,400
1 At. wasserfr. Ellagsäure		1776,64 . .	100,000

Die bei 120° C. getrocknete Säure enthält noch 1 At. Wasser, welches nur durch Basen abscheidbar ist, ihre Formel ist $= \dot{H}\bar{E}l$ und ihr Wassergehalt 5,954 Proc. Die krystallisirte Säure enthält aufserdem 2 At. Krystallwasser $= \dot{H}\bar{E}l + 2\dot{H}$, dies beträgt 10,64 Proc.; es entweicht schon bei 100° — 120°, doch nimmt die Säure, wenn sie nicht höher erhitzt wurde, dieses allmälig aus der Luft wieder auf, wurde sie bis zu 200° erhitzt, so hat sie dies Vermögen verloren.

Die Ellagsäure bildet sich zugleich mit der Gallussäure, wenn eine Galläpfelinfusion der Luft ausgesetzt wird; sie findet sich in dem unlöslichen Rückstande, aus welchem die Gallussäure durch kochendes Wasser ausgezogen wurde. Man erhält sie auf diese Weise nur in geringer Menge. Nach Braconnot wird die Ausbeute etwas gröfser, wenn ge-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. T. IX. p. 329. [2]) Ann. de Chim. et de Phys. T. LIV. p. 337. [3]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LV. S. 129.

pulverte Galläpfel mit sehr wenig Wasser vermischt und, um das Eintrocknen zu verhüten, bedeckt an einen warmen Ort gestellt werden. Das Gemisch geräth in Gährung und es entwickelt sich Kohlensäure und ein weinartiger Geruch. Nach beendigter Gährung wird die Flüssigkeit ausgepresst, sie enthält unzerstörte Gerbsäure und ein wenig bei der Gährung gebildeten Alkohol. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser angerührt und auf ein leinenes Seihetuch gebracht. Es geht eine trübe Lösung von Gallussäure durch, welche in der Nähe eine gelbweifse, der Stärke ähnliche Substanz absetzt. Diese ist unreine Ellagsäure, sie wird auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, in einer schwachen Kalilauge gelöst und durch Salzsäure gefällt, wobei man sie als weifses Pulver mit einem Stich ins Gelbe erhält.

Die Bezoare, welche aus Ellagsäure bestehen und die eigentlichen orientalischen Bezoare ausmachen, haben eine dunkel olivengrüne, zuweilen auch bräunliche oder marmorirte Farbe und meist eine ei- oder nierenförmige Gestalt. Sie haben einige Aehnlichkeit mit denen, welche aus Lithofellinsäure bestehen, doch sind sie leicht dadurch zu unterscheiden, dass ein Stückchen Lithofellinsäure-Concretion leicht schmilzt, während Ellagsäure nicht schmilzt, sondern verkohlt und sich dabei mit glänzenden gelben Krystallen belegt.

Um aus den orientalischen Bezoaren reine Ellagsäure zu erhalten, befreit man sie von der Kernmasse, zerreibt sie zu feinem Pulver und übergiefst dies in einem luftdicht schliefsenden Gefäfse mit einer mäfsig starken Lösung von Kalihydrat. Das Gefäfs wird bewegt, bis die Auflösung des Pulvers erfolgt ist; es muss ganz von dem Gemisch angefüllt seyn und die Kalimenge muss man so zu treffen suchen, dass weder ellagsaures Kali ungelöst sich absetzt, noch ein zu grofser Kaliüberschuss bleibt. Ebenso wenig darf man Wärme anwenden oder die Lösung zu lange stehen lassen, indem in allen diesen Fällen, vorzüglich bei Gegenwart von Luft eine schnell fortschreitende Zerstörung der Säure eintritt. Die Lösung hat eine tief safrangelbe Farbe. Nachdem sie sich geklärt hat, lässt man sie mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers in ein bereits mit Kohlensäure gefülltes Gefäfs ruhig abfliefsen und leitet sogleich einen raschen Strom von gewaschenem Kohlensäuregas hinein. In dem Maafse, wie sich das überschüssige Kali mit Kohlensäure sättigt, schlägt sich neutrales ellagsaures Kali in Gestalt eines weifsen Pulvers nieder; doch hat das, welches sich zuletzt abscheidet und am längsten der verändernden Einwirkung der Luft ausgesetzt war, eine grünlich graue Farbe. Es wird abfiltrirt, einige Male mit kaltem, luftfreiem Wasser gewaschen und zwischen Löschpapier ausgepresst.

Die ablaufende gefärbte Flüssigkeit enthält noch etwas Ellagsäure aufgelöst, die sogleich mit Salzsäure ausgefällt wird. Sie ist braun gefärbt, kann aber durch Wiederholung des obigen Verfahrens gereinigt werden.

Das gewaschene Kalisalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Man löst es in ausgekochtem, fast siedendem Wasser und filtrirt die grünbraune Lösung. Hierbei bleibt oft ein schweres gelbes oder blassgrünes Pulver ungelöst; es ist ellagsaures Kali, welches beim Erhitzen sein Wasser verloren hat. Durch eine neue Portion warmen Wassers wird es langsam aber vollständig gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Kalisalz in voluminösen, fein krystallinischen Massen aus, jedoch so langsam, dass mehrere Tage hierzu erforderlich sind. Das an-

geschossene Salz wird mit kaltem, luftfreiem Wasser gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet.

Zur Abscheidung der Säure wird dieses Salz wiederum in heifsem Wasser gelöst und die Lösung unter stetem Umrühren in schwache Salzsäure gegossen, welche in geringem Ueberschuss vorhanden seyn muss. Die gefällte Ellagsäure wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die reine Ellagsäure ist ein blassgelbes, leichtes Pulver, welches sich bei starker Vergröfserung aus glänzenden, durchsichtigen Prismen bestehend zeigt. Sie besitzt weder Geruch, noch Geschmack und hat 1,667 spec. Gewicht bei + 18° C. In höherer Temperatur verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen, ein Theil aber entgeht der Zersetzung und setzt sich in Gestalt freier schwefelgelber Krystalle auf der Kohle ab. Erhitzt man die Säure in einem Strome von Kohlensäure, so erhält man etwas mehr von diesen Krystallen, der gröfste Theil aber wird auch hierbei zersetzt. Sie ist fast, jedoch dicht völlig unlöslich in Wasser; von Alkohol wird sie in geringer Menge mit blassgelber Farbe gelöst, die Lösung röthet schwach das Lackmuspapier. In Aether ist sie unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird die Ellagsäure, wie es scheint durch Wasserentziehung, citronengelb und löst sich bei gelinder Erwärmung vollständig und mit gelber Farbe darin auf. Durch Wasser wird sie unverändert wieder abgeschieden und lässt man die Schwefelsäure Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, so scheidet sich die Ellagsäure allmälig in langen, feinen, fast farblosen Prismen daraus ab.

Von Salpetersäure wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, es entsteht zuerst eine blutrothe Flüssigkeit und beim Erhitzen bildet sich unter Entwicklung von Stickoxydgas Oxalsäure.

Von Kali wird sie mit intensiv safrangelber Farbe gelöst; in Berührung mit Luft wird die Lösung sogleich tief rothgelb, oft fast blutroth, nach einiger Zeit aber wieder heller und bei einer gewissen Concentration bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwarze, im Durchsehen dunkelblaue Krystalle von einem Kalisalz einer neu gebildeten Säure, der Glaukomelansäure (s. diese). Meist aber wird diese sogleich weiter verändert, die Flüssigkeit wird braun und das Kali findet sich dann mit Kohlensäure, Oxalsäure und einer anderen noch nicht näher untersuchten Säure verbunden. Dieselbe Säure scheint gebildet zu werden, wenn Ellagsäure mit einer Lösung von Jodsäure erwärmt wird, es findet dabei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung und eine reichliche Abscheidung von Jod Statt.

Zu Eisenoxydsalzen verhält sich die Ellagsäure ähnlich wie Gerbsäure und Gallussäure, sie reducirt dieselben zu Eisenoxyd-Oxydulsalzen und bildet mit diesen eine schwarzblaue Verbindung.

Die Bildungsweise der Ellagsäure durch Verwandlung der Gallusgerbsäure ist noch nicht näher bekannt. Sie kann aus 1 At. derselben $= C^{18} H^6 O^9$ entstehen durch Aufnahme von 10 At. Sauerstoff und Abgabe von 4 At. Kohlensäure und 4 At. Wasser. — Von 2 At. wasserfreier Gallussäure $= C^{14} H^2 O^6$ unterscheidet sie sich in der Zusammensetzung nur durch 1 At. Sauerstoff, welches die Ellagsäure mehr enthält. *Str.*

Ellagsaure Salze. Die Ellagsäure hat wenig Vereinigungsstreben. Aus kohlensaurem Kali nimmt sie Kali auf, bei gleichzeitiger Bildung von

zweifach-kohlensaurem Salz, welches sie nicht zu zersetzen vermag. Aus kohlensauren Erden treibt sie nicht die Kohlensäure aus. Sie bildet Salze von verschiedenen Sättigungsstufen und selbst mit Alkalien solche, die mehr als ein Atom Basis enthalten.

Ellagsaures Kali. $\dot{K}\,\bar{El}$. Die Darstellung dieses Salzes wurde schon bei der Bereitung der Ellagsäure aus den Bezoaren angegeben. Es bildet nach dem Trocknen eine sehr lockere, leichte, papierähnliche Masse, die unter dem Mikroskop als eine Verwebung von langen, durchsichtigen, oft fächerförmig vereinigten Prismen erscheint. Es hat eine blassgelbe Farbe, meist aber erhält man es wegen der leichten Veränderlichkeit grünlich grau oder grünlich gelb gefärbt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, weit mehr in heifsem, aus dem es sich nach dem Erkalten sehr langsam in krystallinischen Flocken absetzt. Es enthält Krystallwasser, verliert dieses aber so leicht, dass es schon beim Kochen mit seiner gesättigten Lösung wasserfrei und dabei dunkler gelb wird.

Ein basisches Salz erhält man, wenn Ellagsäure oder das neutrale Salz mit einer Lösung von Kali in Alkohol übergossen und damit digerirt wird. Es verwandelt sich dabei sogleich in ein citronengelbes Pulver, welches aus durchsichtigen mikroskopischen Prismen besteht. Es wird, vor Luftzutritt möglichst geschützt, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, gepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. In der Luft wird es sogleich schwarzgrün. In Alkohol ist es unlöslich, von Wasser wird es leicht und mit tief gelber Farbe gelöst. An der Luft erleidet die Lösung die schon angeführte Verwandlung in Glaukomelansäure. Bei der Analyse wurden 34,0 Proc. Kali erhalten, es scheint demnach $3\,\dot{K} + 2\,\bar{El}$ zu seyn. Dieser Formel entsprechen 33,2 Proc. Kali.

Ellagsaures Natron. $\dot{Na}\,\bar{El}$. Es wird auf ähnliche Weise wie das Kalisalz erhalten und bildet ein hochgelbes krystallinisches Pulver, welches noch schwerer löslich zu seyn scheint als das Kalisalz. Ein basisches Salz erhält man durch Auflösen von Ellagsäure oder von neutralem Salz in siedender Natronlauge. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich als eine voluminöse, schön citronengelbe Masse von concentrisch strahligen Warzen ab. In Wasser ist es leicht löslich und lässt sich aus siedendem umkrystallisiren; bei Zutritt der Luft aber wird ein grofser Theil davon zerstört. Auch das feste Salz wird an der Luft sogleich schwarzgrün.

Ellagsaures Ammoniumoxyd wird erhalten durch Uebergiefsen der Ellagsäure mit Ammoniak, wobei es ungelöst zurückbleibt. Beim Vermischen einer Lösung von neutralem Kalisalz mit Salmiaklösung fällt es in Gestalt eines hellolivengrünen Niederschlages, ohne dass Ammoniak frei wird. Wird die entwässerte Säure mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so absorbirt sie dasselbe unter starker Wärmeentwicklung, indem sie in ein lebhaft grüngelbes Pulver verwandelt wird. 0,449 Gm. der Säure gaben 0,508 Gm. Ammoniaksalz, es scheint demnach $2\,\dot{Am} + 3\,\bar{El}$. zu seyn. Beim Behandeln der leicht entwässerten Säure mit Ammoniakgas scheint neutrales Salz zu entstehen.

Ellagsaure Baryterde bildet sich beim Uebergiefsen von Ellagsäure mit Barytwasser und bleibt als tief citronengelbes Pulver aufgelöst. Sie ist selbst in heifsem Wasser unlöslich und wird an der Luft dunkel pistaziengrün, bei gleichzeitiger Aufnahme von Kohlensäure. Das bei 140° C. getrocknete Salz besteht aus $3\,\dot{Ba} + 2\,\bar{El}$.

Ellagsaure Kalkerde entsteht auf dieselbe Weise wie das Barytsalz und verhält sich diesem ganz ähnlich.

Ellagsaures Eisenoxyd-Oxydul erhält man durch Erwärmen von Ellagsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid in Alkohol als aufgequollene tiefblaue Masse, welche nach dem Trocknen schwarz und in Wasser unlöslich ist. Salzsäure nimmt daraus Eisenoxyd-Oxydul auf, während Ellagsäure sich abscheidet. Uebergiefst man die Säure mit einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid und erwärmt, so wird sie tief graugrün und bildet zuletzt damit eine undurchsichtige, schwarzblaue, dintenähnliche Flüssigkeit, aus der sich nichts abscheidet. Mit schwefliger Säure übergossen gelatinirt sie, wird dann wieder flüssig und entfärbt sich unter Abscheidung einer sehr krystallinischen Ellagsäure.

Ellagsaures Bleioxyd. Ein basisches Salz, $Pb^2\bar{El}$, wird erhalten, wenn eine Lösung von Ellagsäure in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Es bildet einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Trocknen dunkel olivengrün wird. Ein Silbersalz konnte nicht hervorgebracht werden, da die Säure durch das Silberoxyd zersetzt wird. *Str.*

Email oder Schmelz nennt man die glasartigen Ueberzüge auf Metallarbeiten, welche den letzteren entweder zum Schutze gegen Oxydation oder zur Zierde gereichen sollen. Man unterscheidet ungefärbtes und gefärbtes Email. Das erstere ist rein weifs und undurchsichtig. Es besteht aus einer durchsichtigen Glasmasse, welcher man eine gröfsere oder geringere Menge Zinnoxyd zugesetzt hat. Dies *Oxyd* besitzt bekanntlich die Eigenschaft, mit Kieselerde zu einer *undurchsichtigen*, weifsen Glasmasse zusammenzuschmelzen, was selbst dann nicht verhindert wird, wenn andere Basen zugegen sind, die mit der Kieselerde durchsichtige Gläser bilden, sobald nur die Menge des Zinnoxyds hinreichend grofs ist. Anstatt des reinen Zinnoxyds, der sogenannten Zinnasche, bedient man sich jedoch häufig eines Gemenges aus Zinnoxyd und Bleioxyd, weil dies einerseits leichter zu gewinnen ist, und weil man andererseits den Zusatz des Bleioxyds, wegen erforderlicher Leichtflüssigkeit des Emails, doch nicht entbehren kann. Dies Gemenge der beiden Oxyde verschafft man sich auf die Weise, dass man Zinn mit der gleichen oder mehrfachen Gewichtsmenge Blei legirt, und dann die Legirung anhaltend bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, indem man dafür sorgt, dass ein hinlänglicher Zutritt von atmosphärischer Luft stattfinden kann. Die hierdurch gebildete Oxydschicht muss stets, sobald sie eine zu bedeutende Dicke erreicht, entfernt werden, damit sie der fernern Oxydbildung nicht hinderlich ist. Man fährt auf diese Weise fort, bis alles Metall in Oxyd verwandelt ist; jedoch kann man schwer verhindern, dass nicht einige Metallkörner in dem letztern zurückbleiben, welche man aber leicht durch Zerreiben und Schlämmen abscheiden kann. Das auf diese Weise erhaltene geschlämmte Gemenge von Bleioxyd und Zinnoxyd wird nun mit Kieselerde und einer alkalischen Basis zusammengeschmolzen, gewöhnlich aber werden die beiden letzteren zuerst gefrittet, d. h. mit einander bis zu einer beginnenden Schmelzung erhitzt. Die gepulverte Fritte wird dann mit den Oxyden auf das Innigste vermischt, das Gemenge in einem hessischen oder Porzellan-Tiegel abermals gefrittet, darauf gepulvert und nun erst vollständig geschmolzen. Zuweilen, wenn es auf die Gewinnung eines sehr

Digitized by Google

gleichartigen Emails ankommt, pflegt man diese Schmelzung sogar zweimal vorzunehmen. Was nun die quantitativen Verhältnisse der Compositionen für das weifse Email betrifft, so hat man hierzu sehr verschiedene Vorschriften. Vor allen Dingen kommt es natürlich darauf an, welchen Grad von Leichtflüssigkeit das Email erhalten soll, dann aber auch darauf, wie stark bleioxydhaltig das zu verwendende Zinnoxyd ist. Man sieht also ein, dass feste Vorschriften hier nicht su geben sind: die folgenden mögen daher nur als allgemeine Beispiele gelten:

I.) 4 Thle. bleihaltiges Zinnoxyd (aus einer Legirung von 4 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn erhalten), 4 Thle. Sand, 1 Thl. Kochsalz; II.) 1 Thl. bleihaltiges Zinnoxyd (1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn), 1 Thl. Quarz, 2 Thle. gereinigte Potasche; III.) 4 Thle. Zinn und 10 Thle. Blei zusammen oxydirt, 10 Thle. Quarz, 2 Thle. kohlensaures Natron.

Soll das Email rein weifs seyn, so müssen natürlich alle Einmischungen färbender Metalloxyde vermieden werden; besonders vor Eisenoxyd hat man sich in dieser Hinsicht zu hüten. Kleine Mengen desselben macht ein Zusatz von etwa 1 Proc. Braunstein unschädlich. Hinsichtlich des Quarzes gelten dieselben Vorschriften, wie sie bei der Bereitung der künstlichen Edelsteine (siehe diese) angeführt wurden. — Das gefärbte Email kann entweder undurchsichtig oder durchsichtig seyn. Bei beiden Emailsorten rühren die Farben von denselben färbenden Stoffen, Metalloxyden, her; der Unterschied zwischen ihnen besteht nur darin, dass man zur ersten Sorte einen undurchsichtigen, zinnoxydhaltigen Schmelz, zur zweiten aber einen durchsichtigen Glasfluss anwendet. Dieser letztere kann z. B. zusammengeschmolzen werden aus 432 Thln. eisenfreiem Sande, 360 Thln. Mennige, 180 Thln. gereinigter Potasche, 3 Thln. Braunstein, 1 Thl. weifsem Arsenik. Beim Zusammenschmelzen dieses Flusses mit Metalloxyden setzt man gewöhnlich noch etwas Borax hinzu. Uebrigens wendet man zum gefärbten Email dieselben metallischen Farbestoffe an, wie sie zum gefärbten Glase (s. dieses) und zu den künstlichen Edelsteinen (s. diese) gebraucht werden; jedoch mit dem Unterschiede, dass man zum durchsichtigen gefärbten Email meist eine gröfsere procentische Menge Farbestoff braucht, als zu den farbigen Gläsern, indem das Email nur in dünnen Schichten, die meist noch auf einer farbigen metallischen Oberfläche liegen, angewendet wird. So z. B. erhält man rothes Email durch Zusammenschmelzen von 96 Thln. durchsichtigem Fluss, 12 Thln. Borax, 2 Thln. Braunstein und 1 Thl. Goldpurpur; blaues Email aus 8 Thln. Fluss, 1 Thl. Borax und 1 Thl. Kobaltoxyd.

Th. S.

Emailliren. Die zweckmäfsige Vertheilung und Befestigung des Emails auf metallischen Oberflächen bildet die Kunst des Emaillirens. Der Zweck desselben ist schon bei der Erklärung des Wortes Email ausgesprochen worden.

Die Emailgläser werden fein gepulvert, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dieser Brei wird, in einer Schicht von zweckmäfsiger Dicke, auf die blank polirte oder gescheuerte metallische Oberfläche gebracht und durch Glühhitze festgebrannt. Das Einbrennen des Emails muss stets in einer Muffel geschehen, wenn es bei der Emaillirung auf Sauberkeit ankommt. Die specielleren Manipulationen hierbei sind verschieden, je nach der Art der zu emaillirenden Gegen-

stände. Zu der Art von Emaillirung, welche hauptsächlich dazu dienen soll, metallische Oberflächen vor Oxydation und Beschädigungen anderer Art zu schützen, gehört hauptsächlich das Emailliren gusseiserner Gefäfse und das der Uhrzifferblätter; zu der andern Art von Emaillirung dagegen das Emailliren von Schmucksachen.

I.) Emailliren von gusseisernen Gefäfsen.

Vorzüglich der Nutzen von gusseisernen Kochgefäfsen wird sehr erhöht, wenn die innere Seite derselben mit einem sowohl mechanisch als chemisch Widerstand leistenden Email überzogen ist. Die schwierigste Aufgabe hierbei bleibt es jedoch, ein solches Email hervorzubringen, welches bei der wechselnden Temperatur und der damit in Verbindung stehenden wechselnden Ausdehnung solcher Gefäfse nicht abspringt. Alle Metalle dehnen sich durch die Wärme stärker aus als Glasflüsse, und man sollte daher meinen, dass es nicht möglich wäre, zwei solche verschiedenartige Körper dauernd mit einander zu verbinden. Glücklicher Weise kommen jedoch hier zwei Umstände zu Hülfe, nämlich 1), dass bei Kochgefäfsen der Wechsel der Temperatur zwischen 0^0 und 100^0 C. liegt, und 2), dass gewisse Glasflüsse, besonders stark bleioxyd-, borax- oder zinnoxydhaltige, eine stärkere Ausdehnung als gewöhnliches Glas erleiden, und zugleich einen gewissen Grad von Zähigkeit besitzen, welcher ihrem Zerreifsen (Springen) entgegenarbeitet.

Gusseisen dehnt sich, zwischen dem Gefrier- und Kochpunkte des Wassers, in allen seinen Längendimensionen kaum mehr als 0,001 aus, gewöhnliches Glas etwa 0,0008; Glas von der oben angegebenen Beschaffenheit kommt dagegen dem Gusseisen in seiner Ausdehnung noch näher. Ein Email, welches aus gleichen Theilen Kieselerde und Bleioxyd, mit Zusatz von etwas Zinnoxyd verfertigt ist, entspricht allen Anforderungen, welche man an die Dauerhaftigkeit eines solchen Ueberzugs machen kann; mit Recht hat man aber dennoch nicht allein dieses, sondern überhaupt auch jedes andere weit weniger bleioxydhaltige Email zur Glasirung von eisernen Kochgefäfsen verworfen, da das Bleioxyd ein giftiger Stoff ist und man durch Versuche ermittelt hat, dass alle bleihaltigen Gläser durch längeres Kochen mit schwächeren Säuren mehr oder weniger angegriffen werden. Anstatt des Bleioxyds bedient man sich nun meistens des Boraxes. Die näheren Vorschriften zur Anfertigung von bleioxydfreien, nicht abspringenden Emaillen werden, besonders was die quantitativen Verhältnisse hierbei betrifft, fast von allen Fabrikanten emaillirter Kochgefäfse geheim gehalten. Alles, was sich über diesen Fabrikationszweig sagen lässt, beschränkt sich daher etwa auf Folgendes.

Die Gusswaaren werden zuerst mit sehr verdünnter Schwefelsäure, die etwas erwärmt seyn kann, gefüllt, damit etwa 12 — 24 Stunden stehen gelassen, sodann in Wasser abgespült und mit scharfen Bürsten an allen den Stellen gereinigt, wo später das Email sitzen soll. Hierauf trocknet man dieselben, gewöhnlich über einem Feuer, mit möglichster Schnelle, und überzieht sie darauf mit dem Emailbrei. Derselbe besteht meist aus einer Fritte von Quarz und Borax, welche, mit Feldspathpulver und geschlämmtem eisenfreien Thon gemengt, auf einer Glasurmühle zur möglichsten Feinheit gemahlen worden ist. Da dieses Mah-

Digitized by Google

len nass geschieht, so erhält man hierdurch sogleich einen Brei von guter Consistenz, den man in die gusseisernen, gereinigten Gefäfse schüttet, und, durch zweckmäfsiges Schwenken derselben, an ihren Wänden vertheilt. Der überschüssige Brei wird dann ausgegossen. Wenn der Emailbrei aber auch einen solchen Grad von Dickflüssigkeit besitzt, dass er an den glatten Wänden haften bleibt, so würde er doch in der Zeit, die bis zu seinem Trocknen verfliefst, leicht durch Heruntersinken an den mehr oder weniger senkrechten Wänden, eine ungleiche Vertheilung erhalten, wenn man dies nicht dadurch vermiede, dass man ihn schleunigst mit einem fein gepulverten Gemenge von Feldspath, Soda oder gereinigter Potasche, Borax und Zinnoxyd bestäubte. Durch diese Bestäubung wird ein grofser Theil der Feuchtigkeit des Breies absorbirt, und derselbe wird nun so steif, dass er, unverändert in seiner Dicke, an den Wänden haften bleibt. Die Manipulation des Bestäubens wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man das Gemenge jener völlig getrockneten Substanzen in einem Säckchen von Leinwand oder einem Haartuchsiebe aufbewahrt, welches an einer Holzleiste befestigt wird, die durch ein sogenanntes Klapperwerk in eine zitternde Bewegung versetzt werden kann. Auf einigen Fabriken wird auch wohl das Gemenge von Quarz, Borax, Feldspath und Thon erst gefrittet, die Fritte nass gemahlen und mit einem Pinsel auf die Gefäfswände gestrichen. Sodann bestäubt man diese mit trocknem Pulver derselben Fritte und brennt das Email ein. Darauf überzieht man diese erste Emailschicht mit demselben Brei, bestäubt aber mit dem trocknen Emailpulver der zweiten vorher geschmolzenen Composition, brennt wieder ein, und pinselt endlich noch eine dritte Schicht, aus dem nassen Brei der zweiten Composition bestehend, darauf, bestäubt mit dem Pulver derselben Art, und giebt nun den dritten und letzten Brand.

Die erste Fritte pflegt man die Unterglasur, die zweite die Oberglasur zu nennen. Letztere wird jedoch gewöhnlich nicht blofs gefrittet, sondern zu einem wirklichen Glase geschmolzen. Diese letztere Art der Emaillirung ist allerdings, weil dreimaliges Einbrennen dazu gehört, beschwerlicher und kostbarer als die erste; allein sie liefert auch einen Email-Ueberzug von ganz vorzüglicher Gleichmäfsigkeit und Festigkeit. Was nun den Process des Einbrennens betrifft, so muss diesem das vollkommne Trocknen des an den Wänden der Gefäfse haftenden Glasurbreies vorausgehen. Zu diesem Zwecke ist in den Einbrennöfen gewöhnlich zugleich ein Trockenraum angebracht, welcher durch einen Theil der sonst verloren gehenden Wärme geheizt wird. Sobald das Trocknen beendigt ist, kommen die Gefäfse in die glühende, eiserne Muffel des Brennofens; zuerst werden sie ganz vorn an den Eingang der Muffel gesetzt, wo die Hitze am schwächsten ist, und dann erst nach und nach weiter hineingeschoben. Die Mündung der Muffel wird unter dem Einbrennen stets durch eine eiserne Thür verschlossen gehalten, in welcher aber eine kleinere, ebenfalls verschliefsbare Oeffnung angebracht ist, durch die der Arbeiter den Gang des Einbrennens beobachten und das Rücken der Gefäfse bewerkstelligen kann.

Aus dem hintern Theile der Muffel bringt man die Gefäfse ebenso allmälig, nach geschehener Einbrennung, wieder in den vordern Theil derselben, und dann endlich in den erwähnten Trocken- und Vorwärm-Raum, der nun als Kühlraum dient. Die letzte Manipulation pflegt darin zu bestehen, dass man die aus diesem Raume kommenden, fertig glasir-

ten Gefäfse mit heifsem Steinkohlentheer auf ihrer Aufsenseite bestreicht, um ihnen auch hier einen gegen das Rosten schützenden Ueberzug zu geben. Dieselben sind, wenn sie aus dem Kühlraume kommen, meist noch so heifs, dass dieser Ueberzug fast augenblicklich trocknet. — Wie sehr es übrigens bei dem Emailliren eiserner Gefäfse auch auf die Beschaffenheit des Gusseisens selbst ankommt, geht aus folgender Thatsache hervor. Auf der Königshütte in Ober-Schlesien hatte man Versuche angestellt über den Einfluss, welchen in den Hohofen eingelassene Wasserdämpfe auf den Schmelzgang überhaupt und auf das hierbei gewonnene Roheisen ausübten. Es ergab sich, dass solches Roheisen durch Verfrischen ein Stabeisen von sehr vorzüglichen Eigenschaften gab, dass aber alle aus diesem Roheisen gegossenen Gefäfse auf keine Weise mit Email überzogen werden konnten, da selbst bei der vorsichtigsten Abkühlung die ganze Glasur wieder absprang. Es scheint also, dass sehr reines Gusseisen sich bei erhöhter Temperatur stärker ausdehnt als weniger reines, und folglich zur Emaillirung weniger geeignet ist.

II.) Emailliren der Uhrzifferblätter.

Man verfährt hierbei nach ganz ähnlichen Principien, wie bei der vorgedachten Arbeit. Nachdem man den runden kupfernen Blechscheiben, welche zu Uhrzifferblättern dienen sollen, ihre mehr oder weniger starke Wölbung, die Oeffnung für die Axe der Zeiger und einen etwas aufgebogenen Rand, sowohl rings um jene Oeffnung als um ihre *Peripherie* gegeben, so wie dieselben auf der concaven Seite mit drei *eingenieteten* Beinchen aus Kupferdraht versehen hat, werden sie in verdünntes Scheidewasser gelegt und darauf mit feinen Kratzbürsten aus Messingdraht gereinigt. Eine Sorte von sehr reinem weifsen Email wird nun fein gepulvert und geschlämmt. Der feinste Schlamm dient zum Emailliren der Rückseite und der weniger feine mehr gleichförmige zum Emailliren der Vorderseite. Man ist nämlich deswegen genöthigt, die Zifferscheiben auf beiden Seiten zu emailliren, weil sonst leicht ein Werfen derselben entsteht. Das feuchte Emailpulver der letzten Art wird meist vor der Anwendung 12 Stunden mit verdünnter Salpetersäure digerirt, um namentlich Eisentheile auszuziehen, die während des Pulverns hineingekommen seyn können, weil dies meist in einem stählernen oder eisernen Mörser geschieht. Um ein Zifferblatt mit Email zu überziehen, wird es mit seiner Oeffnung auf eine Reibahle gesteckt, zuerst auf seiner concaven Seite mit dem feinen Schlamme überpinselt, dann der gröbere Schlamm auf seine Vorderseite gebracht und durch leises Erschüttern gleichmäfsig vertheilt. Die vorhin erwähnten, aufgebogenen Ränder verhindern das Herunterfliefsen dieser dickern Schicht.

Ehe man das Email auf die vordere Seite auftrug, hat man dem Email der hintern Seite, durch sanftes Berühren mit feiner Leinewand, einen Theil seiner Feuchtigkeit genommen; bei dem Email der vordern Seite geschieht dies durch Einsaugen mittelst eines Stückchens solcher Leinewand, die man vorsichtig an die Ränder des Zifferblattes bringt. Die so vorbereiteten Zifferblätter werden mit jenen 3 Beinchen auf ein Eisenblech gestellt, über Kohlenfeuer völlig getrocknet, und kommen dann, sammt dem Eisenbleche, in die glühende Muffel, in die man sie allmälig hineinschiebt. Ist das Email auf den im hintern Theile der Muffel befindlichen Zifferblättern geschmolzen, so wendet man das Blech so,

Digitized by Google

dass diese in den vordern Theil der Muffel kommen. Eine einmalige Einbrennung des Emails ist gewöhnlich nicht hinreichend, um einen hinreichend starken und glatten Ueberzug hervor zu bringen. Man reinigt daher die Zifferblätter nochmals mittelst verdünnter Salpetersäure und emaillirt die Vorderseite derselben noch ein- oder zweimal. Zuletzt endlich wird die Stunden- und Minuten-Eintheilung mit einem feinen Pinsel aufgetragen und eingebrannt. Man nimmt dazu sehr fein geschlämmtes schwarzes Emailpulver, was mit Spicköl zu einem Teige von zweckmäfsiger Consistenz angerührt worden ist.

III.) Emailliren der Schmuckwaaren.

Gold-, Silber- und Bronce-Arbeiten werden oft theilweise mit verschieden gefärbtem, durchsichtigem oder undurchsichtigem Email überzogen. Nicht jede Art einer solchen metallischen Unterlage gestattet jedoch die Benutzung einer jeden Emailsorte. Auf stark kupfer- oder silberhaltigem Grunde erleiden manche Emailsorten, besonders die durchsichtig gefärbten, eine mehr oder weniger bedeutende Veränderung in ihrer Nüançe durch Aufnahme von Kupferoxydul oder Silberoxyd in ihre Mischung. Zu durchsichtig rothem Email ist daher ein Kupfergrund sehr geeignet. Am besten geschickt zur Aufnahme aller Emailsorten ist ein reiner Goldgrund, oder doch ein Grund, der aus etwa 20karätigem Golde besteht. An den Stellen des Grundes, wo ein Emailüberzug sitzen soll, müssen durch Pressen oder vermittelst eines Grabstichels Vertiefungen angebracht werden, um das Verbreiten des Emails über bestimmte Grenzen zu verhindern. Die Eintragung des Emails in diese Vertiefungen geschieht mittelst kleiner Spatel von Eisen. Trocknen, Brennen und andere Manipulationen hierbei sind ganz ähnlich wie bei der Fabrikation der Uhrzifferblätter. Nur muss der Umstand hierbei nicht aufser Acht gelassen werden, dass Gold und Silber leichter schmelzen als Kupfer, weswegen die Vermeidung einer zu hohen Temperatur beim Einbrennen wesentlich ist. *Th. S.*

Embrithit, ein zur Klasse der Schwefelmetalle gehöriges Mineral, welches, nach Plattner's vorläufiger Untersuchung, hauptsächlich aus Antimon, Blei und Schwefel besteht, also dem Zinkenit, Plagionit, Jamesonit, Boulangerit, Plumbostib und Federerz verwandt ist. Breithaupt machte zuerst auf dasselbe aufmerksam. Es ist nach ihm durch sehr geringe, fast Kalkspath-Härte, rein bleigraue Farbe und durch derbe, sphäroidische Massenanordnung ausgezeichnet. Spec. Gew. 6,29 — 6,31. Im Aeufsern hat es zuweilen grofse Aehnlichkeit mit dem körnig blätterigen Antimonglanz. Es findet sich zusammen mit Plumbostib bei Nertschinsk in Sibirien. *Th. S.*

Emetin. Vegetabilische Salzbase, enthalten in den verschiedenen Sorten von Ipecacuanha-Wurzel, die von *Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica, Richardsonia scabra St Hilaire* und *Viola Ipecacuanha* abstammen. Entdeckt im Jahre 1816 von Magendie und Pelletier, rein dargestellt zuerst im Jahre 1821 von Dumas und Pelletier. Formel: $C_{37}H_{54}N_2O_{10}$? (Dumas und Pelletier). Berechnetes Atomgewicht: 4320,58 (s. d. Art. Basen, organische Thl. I. Seite 693).

Das Emetin ist vorzüglich in der Rinde der Ipecacuanha-Wurzel,

Digitized by Google

weniger in dem inneren holzigen Theile derselben, enthalten. Die Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha* soll bis $^1/_{128}$ ihres Gewichts geben.

Um das Emetin darzustellen, wird nach Pelletier die gepulverte Wurzel zuerst mit Aether ausgezogen, welcher eine fette riechende Materie auflöst; der Rückstand wird hierauf mit siedendem Alkohol extrahirt. Den weingeistigen Auszug vermischt man mit etwas Wasser, destillirt den Alkohol vollständig ab, trennt die rückständige, nöthigenfalls noch mit etwas Wasser zu vermischende Flüssigkeit von einer daraus abgeschiedenen fetten Substanz, und kocht sie mit einer hinreichenden Menge gebrannter Talkerde, wodurch das Emetin gefällt wird. Der Niederschlag wird mit wenigem kalten Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Vom Auszuge wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, worauf das Emetin im noch nicht ganz reinen Zustande zurückbleibt. Durch Auflösen in säurehaltigem Wasser, Digeriren der Lösung mit gereinigter Thierkohle, Filtriren und Fällen mit einem Alkali wird es rein erhalten.

Nach der französischen Pharmacopoe kann die Behandlung mit Aether unterlassen und die Wurzel gleich mit Alkohol ausgezogen werden. Nach Callond wird die Ipecacuanha mit schwefelsäurehaltigem Wasser durch Digestion ausgezogen, der Auszug mit Kalkhydrat vermischt, der Niederschlag mit etwas Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen mit Alkohol extrahirt. Der Alkohol-Auszug wird dann, wie oben angegeben, weiter behandelt. Es ist zu bemerken, dass die Flüssigkeit, aus der das Emetin gefällt, und das Wasser, womit es gewaschen wurde, etwas Emetin aufgelöst behalten, weshalb man erstere möglichst concentrirt anwenden, und das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen muss.

Das Emetin bildet ein geruchloses, schwach bitter schmeckendes Pulver, welches im reinen Zustande vollkommen weifs, gewöhnlich aber gelblich ist, und an der Luft sich allmälig noch mehr färbt.

Es schmilzt bei ungefähr + 50°. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme leichter auflöslich; von Säuren wird es mit Leichtigkeit gelöst. Aus diesen Lösungen wird es durch Galläpfeltinctur gefällt. Von Alkohol wird es leicht, von Aether und Oelen nicht merklich aufgelöst. Es reagirt deutlich alkalisch.

Das Emetin zeigt, innerlich genommen, eine ausgezeichnete Wirksamkeit auf den thierischen Organismus. In kleineren Dosen bewirkt es starkes Erbrechen und darauf folgenden anhaltenden Schlaf, in gröfseren Gaben wirkt es tödtlich. $^1/_{16}$ Gran soll hinreichen, um bei einem Menschen Erbrechen zu bewirken; 2 Grane sind im Stande, einen starken Hund zu tödten.

Unter dem Namen *émétine brune*, *émétine médicinale* wird in Frankreich ein unreines Emetin als Arzneimittel angewendet, welches durch Ausziehen des Alkohol-Extracts der Ipecacuanha mit kaltem Wasser, und Verdunsten der Auflösung zur Trockne, bereitet wird.

Schn.

Emetinsalze. Sie sind im Einzelnen noch nicht untersucht. Die Auflösungen des Emetins in Säuren trocknen beim Verdunsten zu gummiähnlichen schwach sauer reagirenden Massen ein, in welchen sich jedoch zuweilen Spuren von Krystallen zeigen. Das Emetin wird daraus durch Bleiessig nicht niedergeschlagen. Das oxalsaure und das weinsaure Salz sind leicht auflöslich in Wasser. Das gerbsaure Salz bildet

Digitized by Google

einen weifsen flockigen, in wässerigen Alkalien auflöslichen Niederschlag. Es wirkt nicht brechenerregend noch giftig, weshalb Galläpfelaufguss bei Vergiftungsfällen mit Ipecacuanha als Gegenmittel dienen kann. *Schn.*

Emmonit. Eine von Thomson aufgestellte Mineralspecies, welche jedoch nur eine kalkhaltige Varietät des Strontianits zu seyn scheint. Nach Thomson's Analyse bestehend aus 82,69 kohlensaurem Strontian, 12,50 kohlensaurem Kalk und 1,00 Eisenoxyd. Fundort: Massachusetts in Nord-Amerika. *Th. S.*

Emplastra, Pflaster, umfassen eine grofse Anzahl von zubereiteten Arzneimitteln. Sie werden nur äufserlich angewendet, auf die Art, dass man sie in der Wärme erweicht, auf Leinewand, Taffent, Leder u. s. w. mit einem Spatel, oder zu einer gleichmäfsigeren Ueberziehung mit einer sogenannten Pflasterstreich-Maschine oder mit einer Pflasterwalze[1]), je nach dem Zwecke bald dünner bald dicker ausstreicht und auf kranke oder verletzte Theile des Körpers legt, durch dessen Wärme sie in so weit erweichen, dass sie klebend werden und dann anhaften. Der Zweck ihrer Anwendung ist von zweierlei Art; entweder beabsichtigt man damit, auf kranke Körpertheile von aufsen positiv heilend einzuwirken, in welchem Falle die Bestandtheile selten sämmtlich dazu beitragen (z. B. *Emplastrum sulphuratum*, *E. foetidum*), sondern meistens machen die wirksamen Bestandtheile nur einen kleineren Theil von ihrer Gewichtsmasse aus, so dass die übrigen nur als Träger dienen (z. B. *E. Cantharidum*, *E. Conii*); oder ihre Anwendung hat den Zweck, die den inneren Theilen durch Verletzung der äufseren Theile des Körpers entzogene Decke zu ersetzen und ihnen auf diese Weise künstlichen Schutz gegen äufsere Einflüsse zu gewähren, um dadurch die Reorganisirung der verletzten Theile, oder die Heilung der Wunden zu unterstützen. Den hierhergehörigen Pflastern, den sogenannten Heilpflastern, sind aber gewöhnlich noch Substanzen zugesetzt, mit denen man gleichzeitig eine schmerzlindernde und die Heilung positiv fördernde Einwirkung hervorbringen will, und hiernach unterscheidet man einfache (z. B. *E. de Spermate Ceti*) und zusammengesetzte (z. B. *E. defensivum rubrum*, *E. Lithargyri compositum*) Heilpflaster.

Die Anwendung der Pflaster als äufserlicher Heilmittel gehört den frühesten Zeiten an. Aerzte und Apotheker aller Generationen haben an der Erfindung und Verbesserung der Pflaster für alle möglichen Fälle fortwährend gearbeitet, wodurch allmälig eine sehr grofse Anzahl von Pflastern entstanden ist, deren Namen theils die Heilkräfte derselben, theils die darin enthaltenen wirksamen Bestandtheile andeuten. Von vielen Pflastern ist die Anwendung auf den engeren Wirkungskreis ihrer Erfinder und deren Nachfolger beschränkt geblieben, daher man die Vorschriften dazu nur in den sogenannten Manualen der Apotheken ihres Bereichs, und die Pflaster selbst also auch nur in diesen bekommen kann. Aufserdem haben sich zu allen Zeiten auch Unbefugte mit der Erfindung von Pflastern beschäftigt, und die Vorschriften dafür zuweilen wohl mitgetheilt, aber auch geheim gehalten, so dass sie mit dem Tode ihrer Erfinder verloren gegangen sind.

---

[1]) Buchn. Repert. 1823. Bd. XV. 456.

Digitized by Google

In neuerer Zeit ist man, besonders bei Gelegenheit der Abfassung der Landes-Pharmacopoeen, bemüht gewesen, die grofse Anzahl von zum Theil ganz überflüssigen Pflastern sehr zu vermindern und die Zusammensetzung der noch gebräuchlichen zu verbessern. Daher findet man in den neueren Pharmacopoeen eine, gegen früher nur noch geringe Anzahl von Pflastern aufgenommen und dabei die Vorschriften zu ihrer Bereitung in den verschiedenen Ländern oft sehr abweichend. Inzwischen kann mit dieser gesetzlichen Anzahl von Pflastern und auch mit den dafür gegebenen veränderten Vorschriften nicht überall jeder Arzt und namentlich nicht allenthalben das Publikum, dem viele Pflaster sehr genau als Hausmittel bekannt geworden sind, allein befriedigt werden, und man trifft daher in allen Apotheken aufserdem auch noch bald diese, bald jene nicht gesetzliche, so wie dem Namen nach zwar gesetzliche, aber nach früheren Vorschriften bereitete Pflaster an, je nachdem dies die specielle Bestimmung der Aerzte und die an verschiedenen Orten ungleiche Gewohnheit des Publikums verlangt.

In den letzteren Jahren hat sich übrigens die Bedeutung der Pflaster als unentbehrliches Heilmittel durch Auffindung anderer Heilmethoden für viele Fälle wesentlich verändert, so dass selbst die sehr beschränkte Anzahl in den Pharmacopoeen mehrere wenig oder gar nicht gebräuchliche umfasst. Aber dessen ungeachtet dürften sich doch gewisse Pflaster als sehr nützliche und nicht leicht ersetzbare äufsere Heilmittel für immer behaupten.

In Rücksicht auf die Natur, so sind sämmtliche Pflaster mechanische, mehr oder weniger complicirte Gemenge von den verschiedenartigsten, sowohl unorganischen, als auch und zwar gröfstentheils von organischen Stoffen des Thierreichs und Pflanzenreichs in solchen relativen Quantitäten, dass die daraus hervorgebrachte Masse, das Pflaster, in der Kälte einen gewissen Grad von Härte hat, so dass sie beim Anfassen gewöhnlich nicht schmutzt und klebt, was bei den meisten erst nach einigem Verweilen und Kneten zwischen den Händen geschieht, aber beim Biegen, mit wenigen Ausnahmen, auch nicht bricht, und zum Schmelzen gewöhnlich eine viel höhere Temperatur, als die Körperwärme ist, erfordert. Harze, Wachs und andere Fette bilden die Hauptmasse der meisten Pflaster, und entweder das Pflaster allein (z. B. *E. Ammoniaci*) oder häufiger die Träger von anderen, eigentlich wirksamen Stoffen (z. B. *Emplastrum Hyoscyami*, *E. Meliloti*). Wachs fehlt in diesen Pflastern selten, daher nennt man sie Wachspflaster (*Emplastra cerodea*) und unterscheidet davon nach dem eben erwähnten Umstande einfache und zusammengesetzte. Die, welche kein Wachs enthalten, kann man aus demselben Grunde Harzpflaster (*Emplastra resinosa*) nennen, wohin z. B. *E. opiatum*, *E. Cantharidum perpetuum* gehören. Die Bereitung dieser Wachs- und Harzpflaster besteht ausschliefslich nur in einer mechanischen Durchmengung der dafür vorgeschriebenen Ingredienzen, und dadurch unterscheiden sie sich von den sogenannten Bleipflastern (*Emplastra saturnina*), welche zwar an und für sich auch nur Gemenge sind, aber bei deren Bereitung chemische Processe vorgehen, durch welche die sie constituirenden Körper erst gebildet werden. Man gebraucht sie theils für sich und theils als Träger anderer, in Pflastergestalt anzuwendender Körper, daher man auch hier einfache (*E. Lithargyri sim-*

Digitized by Google

plex, E. Cerussae) und zusammengesetzte (*Emplastrum Lithargyri compositum*) Bleipflaster unterscheidet.

Die für die Pflaster bestimmten Körper sind grofsentheils von der Beschaffenheit, dass sie sich zu einer vollkommen homogenen Masse vereinigen und wechselseitig lösen, so dass man darin, sowohl fest als geschmolzen, mit bewaffnetem Auge keine ungleichartigen Körper bemerken kann, und dass sie in der Wärme zu einem völlig gleichförmigen, entweder ganz klaren (z. B. *E. citrinum*) oder trüben (z. B. *E. saponatum, E. Ammoniaci*) Liquidum schmilzt. Aber die Bestandtheile sind bei vielen auch von der Art, dass sich gewisse davon eben so verhalten, und die übrigen nur in Gestalt von Pulver einmengen, zwar innig, aber doch immer so, dass man sie zuweilen mit bloſsen Augen (z. B. *E. Cantharidum*) oder mit bewaffneten Augen (z. B. *E. oxycroceum*) darin sehen kann, oder dass, wenn dieses nicht möglich ist (*Emplastrum defensivum rubrum*), die mechanische Einmengung aus der Natur der Körper bestimmt werden kann, und aus dem Umstande, dass sie sich, gleichwie jene erkennbaren, in der geschmolzenen Pflastermasse abscheiden und sich, je nach ihrem specifischen Gewichte, entweder darin zu Boden setzen, oder darin umherschwimmen.

Die Bereitung der Pflaster erfordert durch praktische Uebung erlangte Geschicklichkeit und aufserdem Gewissenhaftigkeit und Reinlichkeit. Sie geschieht durchgängig über Feuer, ist aber, je nach den dazu vorgeschriebenen Stoffen, bei jedem Pflaster in gewissen Beziehungen verschieden. Im Allgemeinen sind dabei folgende Regeln zu befolgen. 1) Müssen sämmtliche dazu vorgeschriebene Körper in bester Qualität und genau in den von der Vorschrift geforderten Quantitäten genommen, und keiner davon weggelassen oder durch einen andern ähnlichen substituirt werden. 2) Sind gewisse rohe Arzneikörper vor und während ihrer Anwendung zu den Pflastern gehörig zu reinigen, indem sie, ungeachtet ihrer sonst richtigen Beschaffenheit, fremde Körper, als Holz- und Rindenstücke, Blätter, Steine u. s. w. auf eine grobe Weise eingemengt enthalten. Dies geschieht, namentlich bei Gummiharzen, durch Zerstoſsen und Absieben, worauf man sie gereinigt nennt, oder indem man sie durch Leinewand seiht (colirt), nachdem man sie für sich oder mit einigen der übrigen Ingredienzen geschmolzen hat. 3) Ist bei der Bildung oder bei der Vereinigung eine richtige Temperatur zu beachten, und darf diese gerade nur so hoch sein, dass die Bildung stattfinden kann, oder dass die Ingredienzen genau nur bis zu dem Punkte erweicht werden, in welchem sie sich gehörig mit einander vereinigen lassen. Eine höhere Temperatur ist, ungeachtet die Ingredienzen darin dünnflüssiger und leichter vermischbar werden, doch nicht erforderlich, und in vielen Fällen selbst nachtheilig, wegen der dadurch leicht möglichen Veränderung der Bestandtheile, wegen der theilweisen Verflüchtigung flüchtiger Stoffe, als des Camphors, der ätherischen Oele, und wegen des Umstandes, dass sich manche Stoffe, namentlich Gummiharze, welche bei einer gewissen niedrigen Temperatur sehr genau in der Pflastermasse vertheilt werden können, wieder ausscheiden und dann in gröfseren oder kleineren Klumpen nur eingeklebt darin enthalten seyn würden. 4) Ist es nicht gleichgültig, in welcher Art und in welcher Reihefolge die vorgeschriebenen Stoffe zu einem Pflaster vereinigt werden, und darf in dieser Beziehung von der bei einem jeden Pflaster speciell gegebenen, auf Erfahrung sich stützenden

Vorschrift nicht abgewichen werden, indem nur dadurch eine möglichst gleichförmige Vereinigung erreichbar ist, welche aufserdem sorgfältig zu befördern ist durch Rühren der geschmolzenen Masse mit einem Spatel, oder durch Reiben (Agitiren) mit einem hölzernen Pistill (Agitakel), und zuletzt durch Kneten (Malaxiren) der halb erkalteten Masse zwischen mit Wasser oder mit Oel befeuchteten Händen. 5) Sind geeignete Gefäfse für die Bereitung anzuwenden. Gewöhnlich benutzt man Kessel oder Pfannen von Kupfer oder Messing, von denen die Pflastermasse stets einen geringen Kupfergehalt bekommt, der zwar ohne Bedeutung und bei gefärbten Pflastern im Ansehen nicht zu bemerken ist, aber ungefärbte Pflaster erhalten davon entweder gleich oder nach einiger Zeit eine grünliche Farbe, so dass man wenigstens für diese Gefäfse von verzinntem Kupfer oder besser von Porzellan oder von Steingut gebrauchen muss.

Jede fertige Pflastermasse ist in der Wärme bildsam und gestattet die Verwandlung in jede beliebige Gestalt. Inzwischen hat man dafür von jeher nur zwei Formen eingeführt, nämlich 1) runde, meistens fingerdicke, aber auch dünnere und dickere Stangen (*Magdaleones*), deren Anfertigung das Ausrollen genannt wird, und 2) quadratische, platte, etwa 1 bis 2 Zoll grofse und $^1/_4$ Zoll dicke Tafeln. In der ersteren Form heifsen diese Heilmittel eigentlich Pflaster und in der zweiten Form Cerate (*Cerata*), ungeachtet deren Natur nicht wesentlich von der der Wachspflaster abweicht. Zur Bildung der Stangen wird die Pflastermasse unmittelbar nach dem Malaxiren zwischen mit Wasser oder Oel befeuchteten Händen und einer ebenfalls damit befeuchteten glatten Platte von Blech, Stein oder Holz (Pflasterbrett) gerollt, bis die gewünschte Dicke und Ebene erreicht ist. Zum Befeuchten benutzt man sowohl hier als auch bei dem vorhin bemerkten Kneten Wasser, wenn das Pflaster aus mit Wasser nicht benetzbaren Körpern besteht, Oel dagegen, wenn das Pflaster mit Wasser benetzbare Stoffe, namentlich Kräuterpulver, enthält, indem diese das Wasser einsaugen und das Pflaster in Folge dessen dem Verschimmeln und Verderben ausgesetzt werden würde. Vor dem Malaxiren und Ausrollen sind sowohl die Hände als auch das Pflasterbrett gehörig zu reinigen, indem sich sonst der Schmutz von diesen ablösen und in die Oberfläche der Pflasterstange einkleben und dieser stellenweise ein unreinliches Ansehen ertheilen würde. Zur Bildung der quadratischen Tafeln gieſst man die fertige und noch halbflüssige Pflastermasse auf schwach geöltes Papier, dessen Ränder aufgebogen sind, in gröfsere Platten aus, die man kurz vor dem völligen Erstarren mit einem Messer in kleinere quadratische Tafeln theilt, die sich nachher leicht von dem Papier ablösen.

Die Verwahrung der Pflaster geschieht am besten auf die Weise, dass man jedes einzelne Stück in Papier, was bei denen, die flüchtige Stoffe enthalten, Wachspapier seyn muss, einwickelt und, um Verwechselung zu vermeiden, signirt. Pflaster, die flüchtige Stoffe enthalten, sind dann aufserdem noch in verschliefsbare Behälter von verzinntem Eisenblech einzuschliefsen.

Die Beurtheilung der richtigen Beschaffenheit der Pflaster hat grofse Schwierigkeiten und dürfte in mancher Beziehung, namentlich ob alle dazu vorgeschriebenen Stoffe, so wie ob sie in bester Qualität und in der geforderten Quantität darin vorhanden sind, unmöglich

Digitized by Google

seyn, so dass also hier die Gewissenhaftigkeit Derjenigen in Anspruch zu nehmen ist, die sich mit ihrer Bereitung beschäftigen. Sie ist um so schwieriger, je inniger sich die Bestandtheile mengen und lösen und je genauer deren Vereinigung ausgeführt worden war. Chemische Versuche bieten nur beschränkte Hülfsmittel dar, und deswegen setzt die Beurtheilung Kenner voraus, die ihr Urtheil vorzüglich auf äufsere Eigenschaften gründen, als auf ihre richtige Farbe, Consistenz, völlige oder mögliche Gleichförmigkeit, auf ihren richtigen Geruch u. s. w.

Man sieht leicht ein, dass sich alle diese allgemeinen Bemerkungen in eine Menge von Einzelheiten verzweigen, deren ausführliche Darstellung nur durch eine angemessene Vertheilung auf die einzelnen Materialien realisirt werden kann. Die folgende Uebersicht umfasst die wichtigeren und noch gebräuchlicheren Pflaster in so weit abgehandelt, als hier gefordert werden dürfte, und zweckmäfsig vertheilt in folgende vier Gruppen.

1) *Emplastra saturnina.* Bleipflaster.

Dahin gehören alle Pflaster, in welchen Verbindungen des Bleioxyds mit fetten Säuren wesentliche Bestandtheile sind.

a) *Emplastra saturnina simplicia.* Einfache Bleipflaster.

Sie umfassen zwei sehr gebräuchliche Pflaster, nämlich das *Emplastrum Lithargyri simplex* und das *Emplastrum Cerussae.*

1) *Emplastrum Lithargyri simplex s. E. Diachylon simplex.* Einfaches Bleiglätte- oder Diachylon-Pflaster. Ein Gemenge von basischem margarinsauren und basischem elainsauren Bleioxyd, mit geringen und variirenden Mengen Elain und wasserhaltigem Glycerin (Oelsüfs), erhalten durch Kochen von Bleioxyd, in Gestalt von Bleiglätte, mit Baumöl und mit Wasser.

Bereitung. Ueber das zweckmäfsigste Verhältniss zwischen Bleiglätte und Baumöl und über die zweckmäfsigste Behandlung derselben beim Kochen sind aufserordentlich viele Versuche angestellt worden. Das beste daraus hervorgegangene und deshalb in den meisten neueren Pharmacopoeen vorgeschriebene Verhältniss besteht in 5 Thln. Bleiglätte und 9 Thln. Baumöl. Die zweckmäfsigste Behandlung reducirt sich auf folgende Momente: das Baumöl wird in einem 5—6 mal gröfseren Kessel mit flachem Boden bis zu + 180° bis + 190° erhitzt, dann die aufs Feinste präparirte und mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte Bleiglätte in kleinen Portionen so nach einander eingerührt, dass nicht eher eine neue hinzukommt, als bis die vorhergehende aufgelöst und das mit ihr hineingekommene Wasser völlig wieder weggedampft ist. Die Masse wird dabei mit einem hölzernen Spatel fortwährend umgerührt und möglichst genau in der angeführten Temperatur erhalten, deren Beobachtung man durch Thermometer-Spatel (d. h. Spatel, in deren untere breite Fläche ein Thermometer so eingesetzt ist, dass die Scala daran nach Herausziehung des Spatels aus der Pflastermasse beobachtet werden kann) zu erleichtern gesucht hat, die aber sehr gut entbehrt werden können. Nach Auflösung der letzten Portion ist das Pflaster, wenn die Behandlung in der erwähnten Art richtig ausgeführt wurde, fertig. — Häufig rührt man auch die ganze Quantität Bleiglätte, ohne dass sie vorher mit Wasser

zu einem Brei angerührt worden ist, auf einmal in das bis zu + 180° erhitzte Baumöl, und erhält das Gemenge in dieser Temperatur unter fortwährendem Umrühren und oft erneuertem Zusatz kleiner Portionen Wasser, bis es in ein richtig beschaffenes Pflaster verwandelt worden ist. Diese Behandlungsweise, welche in früheren Zeiten überall und in den letzteren Zeiten noch sehr häufig angewendet wird, endigt zwar mit demselben Resultate, wenn sie geschickt ausgeführt wird, aber sie erfordert viele praktische Uebung, besonders in Rücksicht auf die Beurtheilung, wann und wie viel Wasser zugesetzt werden muss. Denn bei zu wenig Wasser, *oder* wenn dasselbe vielleicht einmal ganz weggedunstet ist, erfolgt einerseits keine richtige Pflasterbildung und andererseits leicht eine zu hohe Temperatur, in welcher das Oel brenzlich und das Pflaster braun wird, und bei zu vielem Wasser wird die Pflasterbildung entweder sehr verlangsamt oder selbst ganz verhindert, indem sich dadurch die Temperatur in der Masse zu sehr erniedrigt. Zur Abhülfe dieser Unsicherheit hat man eine oberhalb der Pflastermasse angebrachte Wasser-Tropf-Anstalt empfohlen, die aber nur sehr schwierig so zu reguliren ist, dass sie mit dem wegdunstenden Wasser gleichen Schritt hält und in der Masse selbst die für die Pflasterbildung günstigste Menge von Wasser unterhält, so wie auch das Einleiten von heifsen Wasserdämpfen in die Masse, was aber auch denselben Fehler hat und deshalb den Kosten für den dazu erforderlichen Apparat nicht entspricht. Die erstere Behandlungsweise besitzt also grofse Vorzüge. — Zuletzt wird die fertig gebildete Pflastermasse unter stetem Umrühren noch so lange über *gelindem* Feuer im geschmolzenen Zustande erhalten, bis alles *darin vorhandene* Wasser weggedunstet ist, dann halb erkaltet malaxirt und in Stangen ausgerollt. Hat man das Wasser nicht völlig daraus entfernt, so ist das Pflaster zwar heller, selbst fast weifs gefärbt, aber dafür weniger klebend, und es bildet streifige, nicht ganz runde und glatte Stangen.

Theorie. Das Baumöl ist ein Gemenge von 20 bis 28 Proc. Margarin (margarinsaurem Lipyloxyd) und 80 bis 72 Proc. Elain (elainsaurem Lipyloxyd). Bei der Behandlung mit Bleiglätte und mit Wasser werden beide Fette zersetzt, und während Margarinsäure und Elainsäure mit dem Bleioxyd basische Salze bilden, die je nach der Ungleichheit des Baumöls in etwas ungleichen relativen Verhältnissen vermischt das Pflaster constituiren, tritt das sich abscheidende Lipyloxyd (s. d. Art.) mit Wasser zu wasserhaltigem Glycerin zusammen, welches wegen seiner Löslichkeit in Wasser nachher beim Malaxiren grofsentheils weggeführt wird. Daraus erklärt sich die überall gemachte Erfahrung, dass ohne Gegenwart von Wasser kein richtiges Pflaster gebildet wird, weil seine Bestimmung nicht allein darin besteht, eine zu hohe und verändernd einwirkende Temperatur zu verhindern, sondern auch wesentlich darin, dass es die Abscheidung des Lipyloxyds von den fetten Säuren durch Bleioxyd bedingt, indem dies nur dann ohne andere Metamorphosen geschieht, wenn es sich im Ausscheidungs-Momente mit Wasser in Glycerin verwandeln kann. Inzwischen ist das Verhältniss des Bleioxyds zu dem Baumöl so, dass zwar alles darin enthaltene Margarin zersetzt wird, aber nicht alles Elain, so dass von diesem eine gewisse Menge unzersetzt übrig bleibt, die für das Pflaster insofern wesentlich ist, als sie demselben die richtige Consistenz ertheilt und bei der Aufbewahrung lange Zeit erhält. Diese Einmischung von Elain wurde bei Versuchen entdeckt, das Pflaster einfacher und sicherer durch doppelte

Zersetzung einer aus Baumöl bereiteten Natronseife mit basischem oder neutralem essigsauren Bleioxyd darzustellen, wodurch zwar ein weifses, leicht zu behandelndes Pflaster erhalten werden kann, was aber weniger Bleioxyd enthält, in der Wärme zu einer durchsichtigen Masse schmilzt, und in Folge der mangelnden Einmengung von Elain bei der Aufbewahrung sehr bald hart, spröde und unbrauchbar wird.

Einige Pharmacopoeen schreiben etwas weniger Baumöl vor, daraus resultirt nur ein geringerer Elaingehalt und deshalb ein etwas härteres Pflaster; andere etwas mehr Baumöl, dann ist der Elaingehalt gröfser und das Pflaster weicher. — Einige Pharmacopoeen (*Ph. Pol.* und *Ph. Austr.*) schreiben Schweineschmalz anstatt des Baumöls, und noch andere (*Ph. Gall.*, *Ph. Amstel.*, *Ph. Bat.*) ein Gemenge von Baumöl und Schweineschmalz vor. Man erhält durch deren Behandlung mit Bleioxyd ebenfalls ein brauchbares Pflaster, welches aber eine etwas andere Mischung hat, indem das Schweineschmalz relativ weniger Elain und, anstatt des Margarins, Stearin (stearinsaures Lipyloxyd) enthält, so dass das Pflaster im ersteren Falle basisches stearinsaures und elainsaures, und im letzteren Falle basisches stearinsaures, margarinsaures und elainsaures Bleioxyd enthält.

Beschaffenheit und Prüfung. Richtig bereitet ist dieses Pflaster schmutzig gelblich- oder grauweifs, innen und aufsen vollkommen gleichförmig, zähe aber nicht fettig, bricht, wenn man es in Kälte rasch zu biegen versucht, klebt beim Anfassen nicht an die Finger, riecht eigenthümlich, schmilzt beim Erhitzen zu einer undurchsichtigen, gleichförmigen, dickflüssigen Masse. Stärkere Säuren zersetzen es und bilden damit Bleisalze, unter Abscheidung eines Gemenges der darin enthaltenen fetten Säuren, durch deren Untersuchung gefunden werden kann, ob zur Bereitung das vorgeschriebene Fett oder ein anderes angewandt worden ist. Ist z. B. Baumöl vorgeschrieben und anstatt desselben Rüböl oder Schweineschmalz genommen worden, so besteht das abgeschiedene Gemenge nicht aus Margarinsäure und Elainsäure, sondern aus Stearinsäure und Elainsäure, aus deren relativen Verhältnissen wiederum gefunden werden kann, ob Rüböl, was relativ wenig Stearinsäure giebt, oder Schweineschmalz substituirt worden ist. Hat man die rohe, als Nebenproduct in Stearinkerzen-Fabriken abfallende Oelsäure, die sich aufserordentlich leicht mit Bleioxyd in ein ebenfalls sehr brauchbares Pflaster verwandelt, angewandt, so ist das Abgeschiedene fast blofse Oelsäure. — Eine braune Farbe des Pflasters zeigt eine angefangene Zersetzung durch zu hohe Temperatur bei der Darstellung an, und erkennt man in der Masse röthliche Punkte, so sind diese ungelöste Bleiglätte, die Folge einer unvollkommen ausgeführten Bereitung.

2) *Emplastrum Cerussae s. E. album coctum.* Bleiweifspflaster.

Hat eine dem Bleiglättepflaster sehr ähnliche Zusammensetzung. Wird aus 16 Thln. Bleiweifs und 9 Thln. Baumöl ungefähr auf dieselbe Weise, wie das vorhergehende nach der zweiten Behandlungsweise, dargestellt, aber die Operation muss, um ein vollkommen weifses Product zu erhalten, mit viel gröfserer Vorsicht ausgeführt werden, namentlich darf man keine so hohe Temperatur anwenden, die am besten bei + 110° bis + 120° zu erhalten ist. Während des Kochens darf in der Masse niemals Wasser fehlen, auch muss dieses nach

beendigter Pflasterbildung nicht gänzlich, sondern nur bis zu dem Punkte daraus weggedunstet werden, dass man die Masse zu ganz runden und platten, nicht streifigen, Stangen ausrollen kann. Das angewandte Bleiweifs muss ganz rein, namentlich nicht, wie sehr häufig, mit Kreide, Schwerspath oder Gyps vermischt seyn. Sehr gut eignet sich dafür das kohlensaure Bleioxyd, welches bei der Bereitung des essigsauren Kalis durch Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Kali erhalten wird, vorausgesetzt, dass man es durch Waschen mit Wasser vollständig von dem dabei entstandenen essigsauren Kali befreit hat.

Bei der Bildung dieses Pflasters findet im Wesentlichen dasselbe, wie bei der des vorhergehenden, Statt, mit dem Unterschiede, dass die Kohlensäure des Bleiweifses und die etwa darin vorhandene Essigsäure gröfstentheils wegdunsten, während das Bleioxyd die Bestandtheile des Baumöls auf dieselbe Weise zersetzt und, unter Abscheidung des Lypyloxyds als Glycerin, mit den fetten Säuren derselben basische Salze bildet, die noch viel basischer sind, als in dem vorhergehenden, weil hier, wenn das Bleiweifs $= \dot{P}b\dot{H} + 2\,\dot{P}b\ddot{C}$ ist, ungefähr 13,8 Thle. Bleioxyd auf 9 Thle. Baumöl kommen. Die rein weifse Farbe, welche dieses Pflaster besitzt, scheint ihren Grund in diesem basischeren Zustande, so wie in dem Gehalt an Wasser und kohlensaurem und essigsaurem Bleioxyd zu haben. Dagegen scheint es kein unverändert gebliebenes Elain zu enthalten, woraus sich seine gröfsere Härte und Brüchigkeit, besonders nach einiger Zeit der Aufbewahrung, erklären.

Die Vorschriften der verschiedenen Pharmacopoeen *weichen* darin von einander ab, dass sie theils (*Ph. Sax.*, *Ph. Bav.*) ein etwas anderes relatives Verhältniss zwischen Baumöl und Bleiweifs verlangen, theils (*Ph. Pol.*) Schweineschmalz anstatt Baumöl fordern, theils (*Ph. Old.*, *Ph. Slesv.-Hols.*, *Ph. Brunsv.*, *Ph. Wirt.*) dem fertigen Pflaster weifses Wachs zusetzen lassen, und theils die von Buchholz vorgeschlagene, die Bereitung sehr beschleunigende Substituirung eines Theils des Bleiweifses durch Bleiglätte aufgenommen haben, welche zunächst in dem Baumöl gelöst wird, ehe das Bleiweifs hinzukommt. Die *Ph. Bor.* lässt 2 Thle. Bleiglätte in 9 Thln. Baumöl lösen und diese Lösung mit 14 Thln. Bleiweifs zu einem Pflaster kochen; die *Ph. Hann.* verlangt 4 Thle. Bleiglätte, 13 Thle. Baumöl und 12 Thle. Bleiweifs auf gleiche Weise zu behandeln.

Dieses Pflaster ist rein weifs, innen und aufsen gleichförmig, in der Kälte spröde, schmilzt in der Wärme zu einer undurchsichtigen, weifsen, zähflüssigen Masse. Durch Säuren wird es in Bleisalze derselben und in fette Säuren zersetzt, so dass man diese Eigenschaft auf gleiche Weise, wie bei dem vorhergehenden Pflaster, zur Prüfung anwenden und dabei gleichzeitig erfahren kann, ob das dazu angewandte Bleiweifs rein war, wenn man Salpetersäure zur Zersetzung anwendet, indem sich Schwerspath und Gyps als weifse Pulver absetzen, und Kreide sich mit dem Bleioxyd auflöst, aber nach Ausfällung des letzteren durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken lässt.

b) *Emplastra saturnina composita.* Zusammengesetzte Bleipflaster.

Darunter werden alle Pflaster verstanden, in welchen basisches margarinsaures, elainsaures und zuweilen auch stearinsaures Bleioxyd die Träger wirksamer Stoffe sind. Entweder vereinigt man die letzte-

Digitized by Google

ren mit bereits fertigem Bleiglättepflaster und zuweilen auch mit Bleiweifspflaster, oder die diese constituirenden Bestandtheile entstehen gleichzeitig bei der vorschriftsmäfsigen Bereitung der hierher gehörigen Pflaster.

1) *Emplastrum adhaesivum s. Emplastrum Lithargyri cum Resina Pini.*

2) *Emplastrum balsamicum Schiffhausii.* Schiffhausen's balsamisches Pflaster. Ursprünglich ein Geheimmittel, welches allmälig als ein Universalpflaster in grofsen Ruf kam, so dass die russische Kaiserin Katharina II. dem Erfinder die Vorschrift für 30000 Rubel abkaufte.

72 Thle. Baumöl, 24 Thle. Bleiweifs und 24 Thle. Mennige werden zur gehörigen Pflasterconsistenz gekocht, und halb erkaltet mit 24 Thln. venetianischer Seife, 6 Thln. Camphor und 3 Thln. sibirischen Bibergeils vermischt, malaxirt und ausgerollt.

Es ist demnach ein Gemenge von basischen Salzen der Margarinsäure und Elainsäure mit Bleioxyd und mit Natron, Glycerin, Camphor und Bibergeil. Die Mennige wird dabei wahrscheinlich eben so zersetzt, wie durch andere Säuren, nämlich in Bleisalze und in Bleisuperoxyd, welches dann ebenfalls einen Gemengtheil ausmacht, oder ganz oder theilweise reducirt wird zu Bleioxyd unter Abgabe von Sauerstoff, der dann auf das Glycerin u. s. w. oxydirend wirkt zu noch anderen Gemengtheilen, die aber unbekannt sind.

3) *Emplastrum camphoratum s. Emplastrum saponatum camphoratum.*

4) *Emplastrum ad Clavos Pedum.* Leichdornpflaster. Ist in neuere Pharmacopoeen nicht aufgenommen, aber unter diesem Namen ein noch sehr gebräuchliches Hausmittel, für welches in Apotheken viele Privat-Vorschriften existiren. Nach der *Ph. Argent.*, *Ph. Herbip.*, *Ph. Palat.* und *Ph. Wirt.* werden 24 Thle. Mutterharz in Essig gelöst, die Lösung colirt und eingedickt, dann mit 12 Thln. Pech und 6 Thln. Bleiglättepflaster zusammengeschmolzen, halb erkaltet mit 1 Thl. Grünspan und zuletzt mit 1 Thl. Salmiak genau vermischt.

5) *Emplastrum consolidans s. E. griseum s. E. de Lapide Calaminari s. Pamphilus Chirurgorum.* Heilpflaster. Galmeipflaster. Nach der *Ph. Bor.* werden 24 Thle. Bleiweifspflaster, 24 Thle. Bleiglättepflaster, 1 Thl. Galmei, 1 Thl. Weihrauch und 1 Thl. Mastix, und nach der *Ph. Hann.* 48 Thle. Bleiglättepflaster, 20 Thle. Baumöl, 16 Thle. Galmei, 1 Thl. Weihrauch und 1 Thl. Mastix sehr genau gemischt, malaxirt und ausgerollt. — Die Abweichungen der vielen übrigen Vorschriften bestehen in der theilweisen oder gänzlichen Substituirung des Bleiglättepflasters oder Bleiweifspflasters durch verschiedene Gemenge von Wachs, Talg, Terpenthin, Bleiglätte, Mennige und Tutia, sowie auch in der Hinzufügung von Myrrha und Camphor. Fast jede Pharmacopoe hat dafür ihre eigene Vorschrift, aber Galmei ist ein constantes Ingredienz.

6) *Emplastrum Cumini.* Mutterkümmelpflaster. Die *Ph. Hann.* lässt 96 Thle. Bleiglättepflaster mit 24 Thln. Wachs und 48 Thln. gekochten Chamillenöls zusammenschmelzen, und dann halb erkaltet mit 1 Thl. ätherischem Mutterkümmelöl und 48 Thln. höchst fein pulverisirtem Mutterkümmel innig vermischen, malaxiren und ausrollen. — Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen davon ab durch Sub-

stituirung des Bleiglättepflasters durch verschiedene Gemenge von Wachs, Baumöl, Palmpflaster und Pech, durch Weglassung des ätherischen Mutterkümmelöls, und durch Hinzufügung von pulverisirten Lorbeeren und gewöhnlichem Kümmel, so dass alle Pharmacopoeen andere Vorschriften geben.

7) *Emplastrum Diachalciteos s. Emplastrum Diapalmae.*

8) *Emplastrum diachylon compositum s. E. Lithargyri compositum.*

9) *Emplastrum diachylon cum Mucilaginibus s. E. Lithargyri c. Mucilaginibus.*

10) *Emplastrum diachylon cum Resina Pini s. E. Lithargyri c. Resina Pini.*

11) *Emplastrum Diapalmae s. E. Diachalciteos.* Palmpflaster. Die gewöhnlichsten Vorschriften für dieses früher sehr berühmte Pflaster bestehen darin, dass man frische junge Palmzweige oder frische Eichenblätter mit einem Gemenge von Schmalz und Baumöl bis zur Verflüchtigung der Feuchtigkeit auskocht, durchseiht, und in diesem Fett dann auf dieselbe Weise, wie beim Silberglättepflaster angegeben worden ist, Bleiglätte auflöst, aber nicht unter Zusatz von Wasser, sondern einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in Wasser. Basisches stearinsaures, elainsaures und margarinsaures Bleioxyd bilden demnach die Hauptmasse, und im Uebrigen enthält das Pflaster die aus den Palmzweigen und Eichenblättern durch Fett ausziehbaren Bestandtheile (vorzüglich Gerbsäure), sowie schwefelsaures Zinkoxyd, und die aus der wechselseitigen Einwirkung derselben entspringenden Zersetzungsproducte. — Die *Ph. univ.* verlangt 24 Thle. frische Eichenblätter, 24 Thle. Schmalz, 24 Thle. Baumöl, 36 Thle. Bleiglätte, 3 Thle. schwefelsaures Zinkoxyd und 24 Thle. Wasser. Die Verschiedenheiten der übrigen Vorschriften bestehen in anderen Verhältnissen der Ingredienzen, in der Weglassung der Palmzweige, Eichenblätter und auch des schwefelsauren Zinkoxyds, in der Substituirung des Schmalzes, Baumöls und der Bleiglätte durch ein Gemenge von schon fertigem Bleiglättepflaster mit Wachs, in der Bereitung durch Kochen gleicher Theile von Bleiglätte, gewöhnlichem Oel, Schmalz und einem Wasserdecoct der Eichenblätter u. s. w.

12) *Emplastrum fuscum s. Emplastrum Matris.*

13) *Emplastrum de Galbano crocatum.* Safranhaltiges Mutterpflaster. Nach der Original-Vorschrift von Mynsicht werden 6 Thle. Mutterharz in Essig gelöst, die Lösung eingedickt, dann mit 3 Thln. Melilotenpflaster, 3 Thln. Silberglättepflaster, 2 Thln. Wachs und 1 Thl. venet. Terpenthin zusammen geschmolzen, und halb erkaltet mit ¾ Thln. fein geriebenem Safran vermischt, malaxirt und ausgerollt. — Es ist braungelb, klebend, riecht nach Mutterharz und muss verschlossen aufbewahrt werden.

Von vielen Pharmacopoeen ist diese Vorschrift unverändert aufgenommen, von anderen aber verändert worden, theils durch Lösung des Mutterharzes in dem vorgeschriebenem Terpenthin, anstatt besonders in Essig, theils durch Abänderung der relativen Verhältnisse der angeführten Ingredienzen, und theils durch Weglassung des Bleiglättepflasters.

14) *Emplastrum griseum s. Emplastrum consolidans.*

15) *Emplastrum Hydrargyri s. E. mercuriale.* Quecksilber-

Digitized by Google

pflaster. Mercurialpflaster. Wird nach mehreren Pharmacopoeen (*Ph. Bor.*, *Ph. Hann.*, *Ph. Hass*, *Ph. Old.*, *Ph. Pol.*, *Ph. Sleso.-Hols.*) auf die Weise bereitet, dass man 24 Thle. Silberglättepflaster mit 6 Thln. Wachs zusammenschmilzt, und halb erkaltet mit einem getödteten Gemenge von 8 Thln. Quecksilber und 4 Thln. Terpenthin vermischt, malaxirt und ausrollt.

Ist rein bleigrau, durchaus gleichförmig, lässt im Geruch deutlich Silberglättepflaster und Terpenthin erkennen, wird mit der Zeit härter und blasser. Zeigt es in seiner Masse eingeklebte schmutzig gelbe Punkte, so ist die Mischung unvollständig ausgeführt; sieht man aufsen oder auf dem Bruche mit einer Loupe Quecksilberkügelchen, so ist dieses Metall nicht gehörig getödtet gewesen, oder das getödtete Gemenge in das noch zu heifse Gemenge von Pflaster und Wachs eingetragen, wodurch das getödtete Metall theilweise zu erkennbaren Metallkügelchen wieder cohärirt; hat es eine schwarze Farbe, so ist zur Erleichterung des Tödtens des Quecksilbers etwas Schwefel zugesetzt worden, wodurch eine Portion schwarzes Schwefelquecksilber gebildet worden ist, oder es ist zu wenig Quecksilber genommen und die davon abhängige blassere Farbe, unzweckmäfsig genug, durch Kienrufs zu verdecken gesucht. Man findet dies leicht durch Behandlung des Pflasters mit Königswasser, wobei der Kienrufs ungelöst bleibt.

Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen von dieser und aufserdem unter sich mannichfach von einander ab, durch Veränderung der relativen Verhältnisse der Bestandtheile, durch theilweise oder gänzliche Substituirung des Terpenthins durch Talg, Schmalz, Talg und Schmalz, Schwefelbalsam, Fichtenharz und Baumöl, so wie durch Substituirung des Silberglättepflasters mit verschiedenen Gemengen von Wachs, Talg, Wallrath und Schmalz mit Schierlingspflaster und gelbem Pflaster.

16) *Emplastrum de lapide Calaminari s. E. consolidans.*

17) *Emplastrum Lithargyri compositum s. E. diachylon compositum.* Zusammengesetztes Silberglätte- oder Diachylon-Pflaster. Die Vorschrift der *Ph. Bor.*, welche daraus in die *Ph. Hann.*, *Ph. Old.*, *Ph. Pol.* und *Ph. Sleso.-Hols.* aufgenommen worden ist, besteht darin, dass man 48 Thle. Silberglättepflaster mit 6 Thln. Wachs zusammenschmilzt, und halb erkaltet mit einer in gelinder Wärme dargestellten klaren Lösung von 4 Thln. Ammoniakgummi und 4 Thln. Mutterharz in 4 Thln. Terpenthin genau vermischt, malaxirt und ausrollt.

Ist bräunlichgelb, gleichförmig, zähe, wird leicht weich und klebend, lässt im Geruch das Silberglättepflaster, aber auch bestimmt die beiden Gummiharze erkennen. Wird mit der Zeit härter, geruchloser und unwirksamer. — Darf keine eingeklebte Punkte in seiner Masse erkennen lassen, indem sie die Anwendung zu unreiner Gummiharze oder deren nicht völlige Einmischung darlegen.

Die Vorschriften der vielen übrigen Pharmacopoeen weichen mannichfach davon und auch wiederum unter sich ab, theils durch Veränderung der relativen Verhältnisse der angeführten Ingredienzen, theils durch Zusätze von Sagapen, Bdellium, Opoponax, Fichtenharz; theils durch einen Zusatz von Safran, wodurch es eine gelbrothe Farbe erhält, mit welcher es namentlich dem Publikum so bekannt geworden ist, dass der Apotheker zur Befriedigung desselben das nach

der gesetzlichen Vorschrift bereitete Pflaster auch der Billigkeit wegen mit Orlean gefärbt vorräthig zu halten gezwungen ist.

18) *Emplastrum Lithargyri cum Mucilaginibus s. Empl. diachylon cum Mucilaginibus.* Ein Gemenge von basischem margarinsauren und elainsauren Bleioxyd mit dem Schleimen von Bockshornsamen, Leinsamen und der Eibischwurzel. Gewöhnlich werden 18 Thle. Bleiglätte mit 36 Thln. Baumöl in der oben angeführten Art zu einem Pflaster gekocht und dieses mit 12 Thln. Bockshornsamenschleim, 12 Thle. Leinsamenschleim und 12 Thle. Eibischwurzelschleim zur Pflasterconsistenz verdunstet. Nach einigen Vorschriften wird der Bockshornsamenschleim weggelassen, und auch ein anderes Verhältniss der Ingredienzen verlangt.

19) *Emplastrum Lithargyri cum Resina Pini s. Emplastrum Diachylon cum Resina Pini s. Empl. adhaesivum.* Gemeines einfaches Heftpflaster. Entsteht durch Vereinigung des Bleiglättepflasters mit dem Harz von Fichten, Tannen und Kiefern. Wenige Pharmacopoeen haben dafür einerlei Vorschrift, und die Verschiedenheiten derselben bestehen theils in ungleichen Verhältnissen zwischen Pflaster und Harz, theils in der Verschiedenheit des geforderten Harzes, theils in der verlangten ungleichen Behandlungsweise.

Die *Ph. Bor.* lässt 2 Thle. Pflaster und 1 Thl. gekochten Terpenthin ¼ Stunde lang unter fortwährendem Umrühren zusammenschmelzen. Die *Ph. Americ.*, *Ph. Lond.* und *Ph. Lusit.* fordern 6 Thle. Pflaster und 1 Thl. gekochten Terpenthin, und die *Ph. Edinb.* 7 Thle. Pflaster und 1 Thl. gekochten Terpenthin. Die *Ph. Hann.*, *Ph. Rossic.*, *Ph. Amstel.*, *Ph. Bat.* und *Ph. Belg.* verlangen 6 Thle. Pflaster und 1 Thl. gelbes Fichtenharz. Die *Ph. Gall.* und *Ph. Genev.* schreiben 6 Thle. Pflaster und 1 Thl. weifses Tannenharz vor. Nach der *Ph. Hass. El.* werden 48 Thle. Pflaster, 48 Thle. gelbes Fichtenharz und 1 Thl. venet. Terpenthin vereinigt. Die *Ph. Parm.* lässt 4 Thle. Pflaster und 1 Thl. burgundisches Pech zusammenschmelzen. Die *Ph. Wirt.* verlangt 2 Thle. Pflaster und 1 Thl. burgundisches Pech. Die *Ph. mil. Bad.* fordert gleiche Theile Pflaster, burgundisches Pech und Colophonium, und die *Ph. univ.* 2 Thle. Pflaster, 1 Thl. weifses Harz und 1 Thl. Colophonium. Die *Ph. Bav.* lässt 12 Thle. Schmalz mit 8 Thln. Bleiglätte zu einem Pflaster kochen und dieses mit 6 Thln. gelbem Harz und 3 Thln. Pech vereinigen. Nach der *Ph. Fennic.* und *Ph. Suecic.* werden 24 Thle. Baumöl mit 12 Thln. Bleiglätte und 4 Thln. Bleiweifs zu einem Pflaster gekocht, und dieses mit 8 Thln. Wachs und 2 Thln. Terpenthin vermischt u. s. w.

Die Anwendung dieses Pflasters gründet sich ganz und gar auf seine Klebkraft, und diese scheint ihren Grund in der Zersetzung des Pflasters durch das Harz und in der Bildung neuer Verbindungen zu haben, so dass die Brauchbarkeit desselben weniger von der Art des Harzes, sondern vielmehr von dem Verhältniss zwischen Pflaster und Harz, und vor Allem von deren Behandlungsweise abhängt.

Das Bleiglättepflaster ist, wie oben angeführt wurde, ein Gemenge von basischen Bleioxydsalzen. Die vorgeschriebenen Harze sind ungleiche Gemenge von elektronegativen, d. h. mit Basen verbindbaren, Harzen, die Sylvinsäure und Pininsäure genannt worden sind. In dem Terpenthin, so wie in dem weifsen Harze und dem gekochten Terpenthin sind sie unverändert und in den beiden letzteren mit nur sehr we-

Digitized by Google

nig Terpenthinöl vermischt. Durch Schmelzen erleiden diese Harze eine Veränderung, indem die Sylvinsäure allmälig in Pininsäure und diese wiederum in die braun gefärbte elektronegativere Colopholsäure übergeht, welche letztere in dem gelben Harze und in dem damit übereinkommenden burgundischen Pech in kleiner Menge und in dem Colophonium zu etwa 10 Proc. enthalten ist und deren dunklere Farbe bedingt. Beim Zusammenschmelzen mit dem Pflaster müssen sie dieselbe Veränderung erleiden und, wenn das Schmelzen längere Zeit geschieht, vielleicht so weit, dass keine Sylvinsäure mehr vorhanden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie dabei aus den basischen Bleisalzen Bleioxyd wegnehmen, und sie in neutrale Salze verwandeln, so dass das Heftpflaster ein Gemenge von neutralem margarinsauren und elainsauren Bleioxyd einerseits und den Verbindungen der Harze mit Bleioxyd andererseits seyn würde, und dass das Heftpflaster seine Klebkraft hauptsächlich den letzteren Verbindungen verdankt, vorzüglich der des Bleioxyds mit der ganz neu entstandenen Colopholsäure, wenigstens spricht dafür die Erfahrung, dass das Pflaster nur dann gehörig klebend ist, wenn man es so lange über gelindem, nicht zerstörend einwirkendem Feuer geschmolzen erhalten hat, dass es ganz durchsichtig und bräunlich geworden ist, und dass durch Vereinigung von geschmolzenem Bleiglättepflaster mit gesiebtem Colophonium viel schneller ein klebendes Pflaster erhalten wird. Daraus folgt, dass die *Ph. mil. Bad.* und die *Ph. univ.* die besseren Vorschriften haben, und dass die beste Bereitung wahrscheinlich darin bestehen wird, das Bleiglättepflaster gerade mit so viel Colophonium bis zur Durchsichtigkeit zusammenzuschmelzen, dass die basischen Salze des ersteren in neutrale verwandelt werden. Ein Zusatz von Terpenthin, der nur insofern für eine gewisse Zeit die Klebkraft vermehren kann, als das darin enthaltene Terpenthinöl dem Ganzen mehr Weichheit giebt, ist gewiss nicht nöthig, da das bis zur Durchsichtigkeit geschmolzene Heftpflaster eine solche Klebkraft besitzt, dass es erst einige Zeit nach der Bereitung ausgerollt werden kann. Ein Zusatz von Wachs ist unstreitig zweckwidrig.

20) *Emplastrum Matris s. Emplastrum fuscum.* Mutterpflaster. Braunes Pflaster. Wird in einigen Pharmacopoeen (*Ph. Bor.*) mit dem folgenden *Empl. Minii adustum* zusammengeworfen, ist aber doch davon verschieden und nach früheren Vorschriften bereitet in vielen Gegenden ein sehr gebräuchliches Volksmittel.

Die *Ph. univ.* giebt dafür folgende, aus dem *Cod. Gall.* von 1837 entlehnte und nur in der Bereitungsweise zweckmäfsig abgeänderte Vorschrift: 24 Thle. Baumöl werden bis zur braunen Farbe und Entwickelung von weifsen Dämpfen erhitzt, dann mit 12 Thln. gesiebter Bleiglätte zu einem Pflaster von schwarzbrauner Farbe gekocht und dieses mit 12 Thln. Talg, 12 Thln. frischer ungesalzener Butter, 12 Thln. Schmalz, 12 Thln. Wachs und 4 Thln. schwarzem Pech zusammengeschmolzen, und wie Cerate in quadratische Tafeln verwandelt. — Die Veränderungen, welche dabei die basischen Bleisalze und das Glycerin erleiden, sind unbekannt.

Es hat eine braune Farbe, eine Consistenz zwischen Pflaster und Salben, ist geschmolzen durchsichtig und wird bei der Aufbewahrung allmälig blasser.

Einige Pharmacopoeen lassen das schwarze Pech, was zur längeren

Erhaltung der gewohnten dunklen Farbe zweckmäfsig ist, weg, andere fordern etwas abgeänderte Verhältnisse der Ingredienzen, und noch andere haben ähnliche, aber doch verschiedene Vorschriften.

21) *Emplastrum mercuriale s. Emplastrum Hydrargyri.*

22) *Emplastrum Minii adustum s. E. Noricum s. E. Norimbergense.* Nürnberger Pflaster. Nach dem *Disp. Norimb.* werden 24 Thle. Baumöl mit 16 Thln. Mennige und 8 Thln. Essig unter stetem Umrühren gekocht, bis daraus eine gleichförmige, schwarzbraune Pflastermasse entstanden ist, die man dann mit 3 Thln. Wachs zusammenschmilzt und halb erkaltet mit ½ Thl., in ein wenig Baumöl gelösten, Camphor innig vermischt und in quadratische Tafeln verwandelt. Sehr wahrscheinlich erleidet die Mennige, = $\dot{P}b + \ddot{P}b$, im Anfange dieselbe Zersetzung, wie gewöhnlich durch Säuren, d. h. in $\ddot{P}b$ und in 2 $\dot{P}b$, zunächst theilweise durch Essigsäure, die aber darauf wieder ausgetrieben wird und wegdunstet, und nachher unter Bildung von Glycerin durch Margarinsäure und Elainsäure, deren basische Bleisalze dann, so wie Glycerin und Bleisuperoxyd bei einem gewissen Momente in der kochenden Pflastermasse vorhanden seyn müssen, aber späterhin theils in Folge von mangelndem Wasser, theils durch die höhere Temperatur und theils durch die oxydirende Einwirkung des Superoxyds mehr oder weniger metamorphosirt werden zu Producten, deren Anzahl und Natur in diesem Pflaster noch nicht untersucht worden ist, aber wahrscheinlich entsteht durch die Einwirkung des Superoxyds auf die Margarinsäure übermargarinsaures Bleioxyd.

Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen davon insofern ab, als sie theils andere relative Verhältnisse der Ingredienzen, theils die Weglassung des Essigs und auch des Wachses oder dessen Substituirung durch venet. Seife, theils einen Zusatz von Pech, so wie auch die theilweise Substituirung der Mennige und des Baumöls durch Bleiglättepflaster verlangen.

23) *Emplastrum miraculosum s. Emplastrum saponatum Barbetti.*

24) *Emplastrum noricum s. Emplastrum Minii adustum.*

25) *Emplastrum Norimbergense s. Emplastrum Minii adustum.*

26) *Emplastrum saponatum.* Einfaches Seifenpflaster. Ist nach den meisten Pharmacopoeen ein Gemenge von Bleiglättepflaster mit venetianischer Seife, aber in ungleichen Verhältnissen, z. B. = 8 : 1, 6 : 1, 3 : 1. Die Verschiedenheiten in den Vorschriften anderer Pharmacopoeen bestehen in der theilweisen oder gänzlichen Substituirung des einfachen Silberglättepflasters durch zusammengesetztes, so wie auch durch Heftpflaster, und in einem Zusatze von Wachs.

27) *Emplastrum saponatum Barbetti.* Barbette's Seifenpflaster. Damit stimmt das allgemein bekannt gewordene *Emplastrum miraculosum* so überein, dass man dieses mit Recht nicht mehr als ein besonderes Pflaster betrachtet.

a) *Cum Camphora.* Alle Vorschriften kommen darauf zurück, dass man Mennige und Bleiweifs mit Baumöl unter stetem Umrühren und angemessenem Wasserzusatz zu einem Pflaster kocht und dieses mit venetianischer Seife und Camphor vermischt. Einige Pharmacopoeen lassen auch Wachs zusetzen und andere das Baumöl theilweise durch Schmalz substituiren. Die Theorie ergiebt sich aus dem, was bei einigen der vorhergehenden Pflaster angeführt worden ist. Die

Digitized by Google

Ph. Wirt., *Ph. Brunsv.*, *Ph. Vienn.* und *Ph. Palat.* verlangen 8 Thle. Bleiweifs, 8 Thle. Mennige, 24 Thle. Baumöl, 8 Thle. Seife und 1 Thl. Camphor; die *Ph. Danic.* 18 Thle. Bleiweifs, 18 Thle. Mennige, 36 Thle. Baumöl, 6 Thle. Seife und $^3/_4$ Thle. Camphor; das *Disp. Prag.* und *Ratisb.* 10 Thle. Bleiweifs, 10 Thle. Mennige, 24 Thle. Baumöl, 1 Thl. Schmalz, 10 Thle. Seife und 1 Thl. Camphor u. s. w.

b) *Sine Camphora.* Unterscheidet sich im Wesentlichen von dem vorhergehenden nur durch die Weglassung des Camphors. Das *Disp. Brand.* lässt 6 Thle. Bleiweifs und 6 Thle. Mennige mit 20 Thln. Baumöl zu einem Pflaser kochen und dieses mit 3 Thln. Seife vermischen. Das *Disp. Arg.* fordert 4 Thle. Bleiweifs, 4 Thle. Mennige, 16 Thle. Baumöl, $^1/_2$ Thl. Schmalz und 4 Thle. Seife. Die *Ph. Gall.* verlangt, aus 8 Thln. Bleiweifs, 64 Thln. Bleiglättepflaster und 3 Thln. Wachs durch Kochen mit Wasser ein Pflaster zu bilden und dieses mit 4 Thln. Seife zu vermischen.

Diese beiden unter 25 und 26 aufgeführten Pflaster sind in neueren Pharmacopoeen ziemlich allgemein durch das folgende, dem letzteren sehr ähnliche Pflaster verdrängt worden.

28) *Emplastrum saponatum camphoratum s. Emplastrum camphoratum.* Camphorhaltiges Seifenpflaster. Nach den meisten Pharmacopoeen werden 72 Thle. Bleiglättepflaster mit 1 Thl. Wachs in gelinder Wärme zusammengeschmolzen, dann 6 Thle. fein geriebene spanische Seife eingerührt und halb erkaltet mit 1 Thl. Camphor, der in wenig Baumöl aufgelöst worden ist, vermischt, malaxirt, und in Stangen ausgerollt, oder wie gewöhnlich nach Art der Cerate in quadratische Stücke geformt.

Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen unterscheiden sich durch andere Verhältnisse der Ingredienzen, durch Weglassung des Wachses, und durch Substituirung des Bleiglättepflasters durch Wachs und weifses Harz oder durch Bleiweifspflaster.

29) *Emplastrum de spermate Ranarum.* Froschlaichpflaster. Ist von Aerzten verlassen, wird aber von Landleuten noch sehr häufig verlangt. Findet sich in neueren Pharmacopoeen nicht mehr aufgeführt. Darunter wird jetzt allgemein das oben angeführte Bleiweifspflaster verstanden und verabreicht, was aber doch davon verschieden ist.

Die *Disp. August.*, *D. Palat.*, *D. Prag.* und *D. Ratisb.* lassen 3 Pfd. Froschlaich, 3 Pfd. Baumöl und $4^1/_2$ Pfd. Bleiweifs zu einem Pflaster kochen und dieses mit 1 Pfd. Wachs, 4 Unzen Alaun, 2 Drachmen Terpenthin und 1 Unze Camphor vermischen. Die *Ph. Wirt.* fordert, gleiche Theile Froschlaich und Baumöl bis zur Verdunstung der Feuchtigkeit zu kochen, dann aus 60 Thln. von diesem Oel mit 60 Thln. Bleiweifs durch Kochen unter Zutröpfeln von destillirtem Essig ein Pflaster zu bilden, und dieses mit 5 Thln. Alaun und 1 Thl. in Alkohol gelöstem Camphor zu vermischen. — Die Vorschriften des *Disp. Vienn.* und *D. Argent.* sind nicht wesentlich verschieden.

2. *Emplastra cerodea.* Wachspflaster.

1) *Emplastrum Ammoniaci.* Ammoniakgummipflaster. Die *Ph. Bor.* giebt dafür folgende Vorschrift: 4 Thle. Wachs werden mit 4 Thln. burgundischem Harz zusammengeschmolzen, halb erkaltet

Digitized by Google

mit einer in gelinder Wärme bewirkten Lösung von 6 Thln. gereinigtem Ammoniakgummi und 2 Thln. gereinigtem Mutterharz in 4 Thln. Terpenthin genau vermischt, malaxirt und ausgerollt. — Es hat eine bräunlich gelbgraue Farbe und einen starken Geruch, vorzüglich nach den drei letzten Ingredienzen. — Dieselbe Vorschrift ist auch in die *Ph. Hann.*, *Ph. Old.*, *Ph. Pol.*; *Ph. Hamb.* und *Ph. Sleso. Hols.* aufgenommen worden. Aber die *Ph. Lond.*, *Ph. Amer.*, *Ph. Bat.*, *Ph. Dan.*, *Ph. Dubl.* und *Ph. Edinb.* lassen 5 Thle. Ammoniakgummi in 8 Thln. destillirtem Essig auflösen und die Lösung in einem eisernen Gefäfse im Marienbade unter stetem Umrühren bis zur Pflasterconsistenz eindampfen. Die *Ph. Suec.* lässt 4 Thle. Ammoniakgummi mit 2 Thln. Meerzwiebelessig eben so behandeln und nennt das Product *Emplastrum Ammoniaci cum Aceto scillitico.* Unter dem Namen *Emplastrum de Ammoniaco* enthalten die *Ph. Wirt.* und das *Disp. Prag.* sehr complicirte Vorschriften für Pflaster, die jetzt nicht mehr gebräuchlich sind.

2) *Emplastrum Ammoniaci cum Mercurio.* Die *Ph. Lond.* lässt 24 Thle. Quecksilber mit 1 Thl. geschwefeltem Leinöl völlig tödten und dann mit einer in gelinder Wärme bewirkten Lösung von 96 Thln. Ammoniakgummi in 24 Thln. Terpenthin innig vermischen. Die *Ph. Dubl.* hat diese Vorschrift insofern verändert, dass sie das Quecksilber nicht mit geschwefeltem Leinöl, sondern mit 2 Thln. Terpenthin tödten lässt.

3) *Emplastrum aromaticum s. Empl. stomachicum.* Gewürzhaftes Pflaster. Magenpflaster. Nach der *Ph. Bor.* werden 64 Thle. Wachs, 48 Thle. Hammeltalg und 16 Thle. Terpenthin zusammengeschmolzen, halb erkaltet mit 32 Thln. Weihrauch, 16 Thln. Benzoë, 12 Thln. Muscatöl, 2 Thln. Pfeffermünzöl und 2 Thln. Nelkenöl genau vermischt, malaxirt und ausgerollt. — Es ist graubraun, zähe, riecht gewürzhaft, und muss verschlossen aufbewahrt werden.

Dieselbe Vorschrift ist in die *Ph. Sleso.-Hols.* aufgenommen worden, auch in die *Ph. Hann.*, *Ph. Bat.*, *Ph. Belg.*, *Ph. Old.* und *Ph. Sax.*, aber in diese 5 letzteren mit der Abänderung, dass Terpenthin und Benzoë weggelassen und dass Nelkenöl durch 16 Thle. fein geriebene Nelken substituirt wird. Die *Ph. Bav.* lässt aus 32 Thln. Wachs, 32 Thln. Talg, 16 Thln. Weihrauch, 8 Thln. Nelken und 1 Thl. Pfeffermünzöl auf ähnliche Weise dieses Pflaster darstellen. Nach der *Ph. Lusit.* werden 24 Thle. Ladanum mit 8 Thln. Weihrauch geschmolzen und halb erkaltet mit 4 Thln. Muscatöl, 4 Thln. Perubalsam und 4 Thln. pulverisirtem Zimmet vermischt. Die *Ph. Dubl.* fordert, aus 24 Thln. Fichtenharz, 4 Thln. Wachs, 6 Thln. pulverisirtem Zimmet, 2 Thln. Nelkenpfefferöl und 2 Thln. Pfeffermünzöl das Pflaster darzustellen.

4) *Emplastrum Cantharidum ordinarium s. Empl. vesicatorium ordinarium.* Gewöhnliches Spanischfliegenpflaster oder Blasenpflaster. Ein sehr wichtiges Pflaster, in welchem gröblich gepulverte spanische Fliegen in Folge ihres Gehalts an Cantharidin den wirksamen Theil ausmachen. Der Träger derselben ist zwar gleichgültig, aber er muss zwei Bedingungen erfüllen, nämlich 1) darf er keine Bestandtheile enthalten, die das Cantharidin unwirksam machen, was namentlich durch Bleioxyd geschieht, so dass also Bleipflaster, die mitunter wohl vorgeschlagen sind, sehr unzweckmäfsige Träger seyn würden, und 2) muss er einerseits nicht zu weich und zu klebend und an-

dererseits nicht zu hart seyn, damit das Pflaster, nachdem es Blasen gezogen hat, leicht und ohne Verletzung und ohne Schmerz wieder abgenommen werden kann, Bedingungen, die nur durch ein richtiges Verhältniss zwischen Harz und Fett erreicht werden. Die Vorschriften aller Pharmacopoeen stimmen darin mit einander überein, dass sie zunächst den Träger in der Wärme bereiten und ihn halb erkaltet mit gröblich zerstofsenen spanischen Fliegen genau vermischen und dann in Stangen ausrollen lassen, aber sie weichen insofern von einander ab, dass sie ein verschiedenes relatives Verhältniss zwischen den spanischen Fliegen und dem Träger fordern, was zwischen 1 : 1½ bis 1 : 4 schwankt, und dass sie den Träger von ungleicher Beschaffenheit darzustellen verlangen. Die Ingredienzen des letzteren sind gewöhnlich Wachs, Talg, Schmalz, Baumöl, Colophonium, Fichtenharz, und Terpenthin. Beispielsweise folgende Vorschriften: Die *Ph. Bor.*, *Ph. Hann.*, *Ph. Bav.*, *Ph. Hamb.*, *Ph. Hass.* und *Ph. Slesv.-Hols.* fordern 12 Thle. Wachs, 3 Thle. Terpenthin, 3 Thle. Baumöl und 6 Thle. spanische Fliegen; die *Ph. Danic.*, *Ph. Fenn.* und *Ph. Suec.*: 10 Thle. Wachs, 3 Thle. Terpenthin, 3 Thle. Baumöl und 6 Thle. span. Fliegen; die *Ph. Pol.*: 12 Thle. Wachs, 3 Thle. Terpenthin, 3 Thle. Schmelz und 6 Thle. span. Fliegen; das *Disp. Lipp.*: 12 Thle. Wachs, 3 Thle. Terpenthin, 3 Thle. Baumöl und 8 Thle. spanische Fliegen; die *Ph. Amer.*: 8 Thle. Wachs, 8 Thle. weifses Harz, 8 Thle. Baumöl und 12 Thle. spanische Fliegen; die *Ph. Belg.*, *Ph. Bat.*, *Ph. Amstel.*: 8 Thle. Wachs, 4 Thle. Geigenharz, 4 Thle. weifses Harz, 3 Thle. Schmalz und 8 Thle. spanische Fliegen; die *Ph. Austr.*: 8 Thle. Wachs, 2 Thle. Terpenthin, 2 Thle. Schmalz und 6 Thle. span. Fliegen u. s. w.

Einige Pharmacopoeen schreiben auch einen andern Träger, so wie auch Zusätze von Camphor und Euphorbium vor. Das *Disp. Fuld.* lässt 32 Thle. Melilotenpflaster mit 12 Thln. spanischen Fliegen und 1 Thl. Camphor vermischen. Das *Disp. Brunsv.* verlangt 4 Thle. Elemi, 4 Thle. Mastix, 4 Thle. Tacamahac, 3 Thle. flüssigen Storax und 2½ Thl. spanische Fliegen. Die *Ph. Hisp.* fordert 2 Thle. Wachs, 2 Thle. Geigenharz, 2 Thle. Terpenthin, 1 Thl. Euphorbium und 3 Thle. spanische Fliegen u. s. w.

Eine sehr vorzügliche Vorschrift scheint die *Ph. univ.* zu enthalten, nach welcher gleiche Theile Wachs, Geigenharz, Talg und spanische Fliegen gefordert werden.

5) *Emplastrum Cicutae s. Emplastrum Conii.*

6) *Emplastrum Conii s. Emplastrum Cicutae.* Schierlingspflaster. Nach der *Ph. Bor.*, *Ph. Hann.*, *Ph. Bav.*, *Ph. Belg.*, *Ph. Pol.*, *Ph. Suec.* und *Ph. Slesv.-Hols.* werden 2 Thle. Wachs, 1 Thl. Geigenharz und 1 Thl. Baumöl zusammengeschmolzen, und halb erkaltet mit 2 Thln. gepulvertem Schierlingskraut vermischt, mit Oel (nicht mit Wasser) malaxirt und ausgerollt. — Es ist weich, graugrün, wird leicht schimmelig, und ist daher in Wachspapier eingewickelt aufzubewahren.

Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen unterscheiden sich theils durch ein anderes relatives Verhältniss derselben Ingredienzen, theils durch Substituirung des Geizenharzes und Baumöls mit Bleiglättepflaster und theils durch partielle Substituirung des gepulverten Schierlingskrautes mit Schierlingsextract u. s. w.

7) *Emplastrum citrinum s. Ceratum Resinae Pini.*

8) *Emplastrum confortativum s. Empl. defensivum rubrum.*

9) *Emplastrum defensivum rubrum s. Empl. confortativum.* Schützendes Pflaster. Milchpflaster. Für dieses Pflaster giebt fast jede Pharmacopoe, worin es aufgenommen worden ist, eine ganz verschiedene Vorschrift. Es hat eine rothe Farbe von ungleichen Nüancen, je nachdem sie zufolge der Vorschrift durch Mennige, Eisenoxyd, Drachenblut und armenischen Bolus, bald einzeln bald durch mehrere davon zugleich entstanden ist. Von den wenigen neueren Pharmacopoeen, die dasselbe aufgenommen haben, giebt die *Ph. Hann.* folgende Vorschrift: 48 Thle. Wachs, 48 Thle. Talg und 4 Thle. Wallrath werden zusammengeschmolzen und halb erkaltet mit 24 Thln. Mennige, 48 Thln. Bleiweifs und einer Lösung von 6 Thln. Camphor in 24 Thln. Baumöl innig vermischt.

10) *Emplastrum diaphoreticum Mynsichti.* Mynsicht's schweifstreibendes Pflaster. Nach Mynsicht's Vorschrift werden 18 Thle. Wachs und 8 Thle. Geigenharz zusammengeschmolzen, halb erkaltet mit einer in gelinder Wärme bewirkten Lösung von 4 Thln. Ammoniakgummi in 4 Thln. Terpenthin vermischt und dann mit einem höchst fein geriebenen Gemenge von 1 Thl. Mastix, 1 Thl. Weihrauch, 2 Thln. Sandarac, 6 Thln. Bernstein und 8 Thln. Bdellium bis zur möglichen Gleichförmigkeit durchgearbeitet und ausgerollt. — Diese Vorschrift ist in die meisten Pharmacopoeen unverändert aufgenommen worden, aber einige (z. B. die *Ph. Sax.* und *Ph. Sard.*) haben darin einige Abänderungen getroffen.

11) *Emplastrum diapompholygos s. Empl. zincico-plumbicum.* Ein wenig gebräuchliches und nur in wenigen Pharmacopoeen aufgenommenes Pflaster, welches vorzüglich Zinkoxyd und Bleioxyd als wirksame Bestandtheile enthält. Die *Ph. Fenn.* und *Ph. Suec.* lassen 24 Thle. Wachs und 12 Thle. Baumöl zusammenschmelzen und dann mit 12 Thln. Bleiasche, 8 Thln. Bleiweifs, 6 Thln. Zinkoxyd und 3 Thln. Weihrauch gehörig vereinigen. Die *Ph. Bat.* hat dieselbe Vorschrift, aber 2 Thle. Baumöl mehr. Die *Ph. Sax.* verlangt, 16 Thle. Galmeipflaster mit 1 Thl. Bleiasche zu vermischen.

12) *Emplastrum Hyoscyami.* Bilsenkrautpflaster. Wird nach den meisten neueren Pharmacopoeen auf dieselbe Weise, wie das Schierlingspflaster, aus 2 Thln. Wachs, 1 Thl. Geigenharz, 1 Thl. Baumöl und 2 Thln. pulverisirtem Bilsenkraut dargestellt. — Ist weich, braungrün, wird leicht schimmelig und muss in Wachspapier eingewickelt aufbewahrt werden.

In Rücksicht auf die Vorschriften anderer Pharmacopoeen gilt hier ungefähr dasselbe, als was bei dem Schierlingspflaster angeführt wurde.

13) *Emplastrum Meliloti.* Melilotenpflaster. Wird nach den meisten neueren Pharmacopoeen ebenso wie das Schierlings- und Bilsenkrautpflaster aus 2 Thln. Wachs, 1 Thl. Geizenharz, 1 Thl. Baumöl und 2 Thln. pulverisirtem Melilotenkraut bereitet. — Ist grünlich gelbbraun, weich, wird leicht schimmelig, riecht angenehm nach Melilotenkraut, und muss in Wachspapier eingewickelt aufbewahrt werden.

Die Vorschriften anderer, namentlich älterer Pharmacopoeen weichen davon ab, theils durch andere relative Verhältnisse derselben Ingredienzen, theils durch einen andern Träger des pulverisirten Melilotenkrautes, den sie auf ungleiche Weise aus Wachs, Talg, Baumöl,

Terpenthin, weifsem Harz und Bleiglättepflaster darzustellen fordern, theils durch Zusätze von flüssigem Storax, Ammoniakgummi, Bdellium, Sagapen, Chamillen, Lorbeeren u. s. w., und vorzüglich dadurch, dass sie das Melilotenkraut mit dem vorgeschriebenen Fett extrahiren und dann durch Coliren wieder abscheiden lassen.

14) *Emplastrum oxycroceum.* Harziges Safranpflaster. Ein allgemein bekannt gewordenes und gebräuchliches Pflaster, welches nach den Vorschriften der meisten Pharmacop. seinen Namen einem Zusatz von Safran verdankt. Nach der *Ph. Wirt.*, *Ph. Palat.*, *Disp. Brand.*, *Disp. Brunsv.*, *Disp. Prag.* und *Disp. Vienn.* werden 6 Thle. Wachs, 6 Thle. Geigenharz und 6 Thle. weifses Harz zusammengeschmolzen, dann mit einer in gelinder Wärme bereiteten Lösung von 2 Thln. Ammoniakgummi, 2 Thln. Mutterharz in 2 Thln. Terpenthin vermischt, und halb erkaltet mit einem höchst feinen Gemenge von 2 Thln. Mastix, 2 Thln. Myrrha, 2 Thln. Weihrauch und 2 Thln. Safran innig vereinigt, malaxirt und ausgerollt. Die *Ph. Bor.* hat dieselbe Vorschrift, aber mit Weglassung des weifsen Harzes. Die Vorschrift der *Ph. Hann.* unterscheidet sich dadurch, dass sie nur halb so viel Ammoniakgummi, Mutterharz, Myrrha, Weihrauch und Mastix, und nur $^1/_4$ so viel Safran verlangt, und dass sie das weifse Harz durch schwarzes Pech ersetzen lässt, wodurch das nach ihr hervorgebrachte Pflaster eine schwärzliche Farbe hat. Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen ebenfalls durch ungleiche relative Verhältnisse der vorhin angeführten Ingredienzen ab.

Der Billigkeit wegen wird dieses Pflaster fast überall in Apotheken für den Handverkauf ohne Safran dargestellt, bald im Uebrigen nach der gesetzlichen Vorschrift, bald nach Privatformeln, aber roth gefärbt entweder durch Orlean oder durch rothes Santelholz.

15) *Emplastrum Picis liquidae.* Theerpflaster. Unter diesem Namen enthalten die *Ph. Hann.* und *Ph. Sax.* ein Pflaster, welches sie durch Zusammenschmelzen von 32 Thln. Theer, 16 Thln. Wachs und 2 Thln. weifsem Harz darzustellen verlangen.

16) *Emplastrum Spermatis Ceti s. Ceratum cetacei album.*

17) *Emplastrum stomachicum s. Emplastrum aromaticum.*

18) *Emplastrum vesicatorium ordinarium s. Emplastrum Cantharidum ordinarium.*

19) *Emplastrum zincico-plumbicum s. Emplastrum diapompholygos.*

3. *Emplastra resinosa.* Harzpflaster.

1) *Emplastrum Asae foetidae s. Emplastrum foetidum.*

2) *Emplastrum Cantharidum perpetuum s. Emplastrum vesicatorium perpetuum Janini.* Immerwährendes oder anhaltendes Spanischfliegenpflaster. Nach der *Ph. Bav.*, *Ph. Hamb.*, *Ph. Fuld.*, *Ph. Old.*, *Ph. Sax.* und *Ph. Hann.* werden 6 Thle. Mastix mit 6 Thln. Terpenthin zusammengeschmolzen und dann mit 2 Thln. pulverisirten spanischen Fliegen und 1 Thl. Euphorbium vermischt. — Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen davon ab, theils durch Substituirung des Mastix mit Fichtenharz oder mit einem Gemenge von Wachs, burgundischem Harz und Talg, theils durch Abänderung des relativen Verhältnisses der spanischen Fliegen zu deren

Träger von 1 : 6½ bis 1 : 26, theils durch Weglassung des Euphorbiums, theils dadurch, dass sie gewöhnliches Spanischfliegenpflaster mit weifsem Harz vereinigen lassen.

Da die Absicht bei der Anwendung dieses Pflasters darin besteht, dass die spanischen Fliegen keine Blasen ziehen und da dies nur durch die Härte und eigenthümliche Beschaffenheit des Trägers derselben verhindert wird, so scheint die erste von vielen Pharmacopoeen aufgenommene Vorschrift die beste zu sein.

3) *Emplastrum cephalicum s. Emplastrum opiatum.*

4) *Emplastrum foetidum s. Emplastrum Asae foetidae s. Emplastrum resolvens Schmuckeri.* Stinkendes Pflaster. Schmucker's resolvirendes Pflaster. Nach der *Ph. Hann.*, *Ph. Old.*, *Ph. Sax.*, und *Ph. Sleso.-Hols.* werden 12 Thle. Ammoniakgummi und 4 Thle. Stinkasant über gelindem Feuer erweicht und dann mit 2 Thln. spanischer Seife und 1 Thl. Baumöl innig vermischt. — Es ist graubraun, brüchig, hart, riecht stark nach Stinkasant, wird in gelinder Wärme leicht weich und klebend, und muss in Wachspapier eingewickelt aufbewahrt werden.

Die *Ph. Hass.* schreibt nur halb so viel Baumöl und doppelt so viel Seife vor, die *Ph. Bor.* lässt das Baumöl weg, und die *Ph. Pol.* fordert Schmalz anstatt Baumöl. Die Vorschriften der *Ph. Fenn.*, *Ph. Suec.*, *Ph. Bav.*, *Ph. Bat.*, *Ph. Edinb.* und *Ph. Amer.* weichen insofern ab, als sie zusammengeschmolzene Gemenge von Wachs, Harz und Baumöl, oder von Bleiglättepflaster und Wachs mit *pulverisirtem* Mutterharz oder Ammoniakgummi und Stinkasant vermischen lassen.

5) *Emplastrum Matricale.* Ist dem vorhergehenden sehr ähnlich und durch dasselbe fast allgemein verdrängt worden. Es enthält ungefähr dieselben Stoffe, aber aufserdem noch mehrere andere, meistens ähnliche, so dass es vorzüglich nur durch einen Zusatz von Bibergeil verschieden ist. Vorschriften dafür enthalten ältere Pharmacopoeen, namentlich die *Ph. Wirt.*, *Ph. Palat.*, *Ph. Sard.*, *Ph. Danic.*, *Ph. Hisp.*, *Ph. Brunsv.*, das *Disp. Brand.*, *Disp. Ratisb.*, *Disp. Prag.*, *Disp. Vienn.*, *Disp. Hamb.* u. s. w.

6) *Emplastrum nigrum sulphuratum s. Emplastrum sulphuratum.*

7) *Emplastrum opiatum s. Emplastrum cephalicum.* Opiatpflaster. Hauptpflaster. Nach einer in viele Pharmacopoeen aufgenommenen Vorschrift werden 8 Thle. Elemi, 8 Thle. Mastix, 8 Thle. Weihrauch, 4 Thle. Benzoë und 12 Thle. Terpenthin im Wasserbade erhitzt, und nach gehöriger Erweichung und Vereinigung mit 1 Thl. schwarzem Perubalsam und 2 Thln. fein geriebenem Opium innig vermischt. Die *Ph. Hann.* lässt den Perubalsam weg. Die *Ph. Bor.* schreibt vor, 6 Thle. Terpenthin, 1 Thl. Elemi und 1 Thl. Provençer Oel im Wasserbade zu schmelzen, dann mit 4 Thln. Weihrauch, 4 Thln. Mastix und 2 Thln. Benzoë gleichförmig durchzuarbeiten und zuletzt 1 Thl. fein geriebenes Opium innig einzumischen.

8) *Emplastrum resolvens Schmuckeri s. Emplastrum foetidum.*

9) *Emplastrum sulphuratum s. Emplastrum nigrum sulphuratum.* Schwefelpflaster. Schwarzes Schwefelpflaster. Diesen Namen führen mehrere verschiedene, jetzt nur noch wenig gebräuchliche Pflaster. Bechholz's schwarzes Schwefelpflaster hat jedoch in einigen neueren Pharmacopoeen noch Aufnahme gefunden. Es wird

Digitized by Google

erhalten, wenn man 36 Thle. Geigenharz schmilzt, etwas erkaltet mit 8 Thln. Myrrha und 8 Thln. Asphalt vereinigt, dann eine in gelinder Wärme bereitete Lösung von 8 Thln. Ammoniakgummi, 8 Thln. Mutterharz und 4 Thln. Sagapen in 12 Thln. Terpenthin hinzufügt, darauf 16 Thle. Terpenthinöl und 16 Thle. geschwefeltes Leinöl, und zuletzt eine Lösung von 3 Thln. Camphor in wenig Baumöl, und Alles innig durcharbeitet. Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen sind zum Theil sehr davon verschieden.

10) *Emplastrum vesicatorium perpetuum s. Emplastrum Cantharidum perpetuum.*

4) *Cerata.* Cerate.

1) *Cera arborea s. Ceratum Resinae Pini.*

2) *Cera viridis s. Ceratum Aeruginis.*

3) *Ceratum Aeruginis s. Ceratum viride s. Cera viridis.* Grünes Wachs. Nach der *Ph. Bor.*, *Ph. Hann.*, *Ph. Hass.*, *Ph. Old.*, *Ph. Sax.* und *Disp. Lipp.* werden 12 Thle. Wachs, 6 Thle. gelbes Harz und 4 Thle. Terpenthin zusammengeschmolzen und halb erkaltet mit 1 Thl. fein geriebenem Grünspan innig vermischt und dann in quadratische Stücke geformt.

4) *Ceratum Calaminae s. Ceratum epuloticum.* Galmeicerat. Nach der *Ph. Hann.*, *Ph. Americ.* und *Ph. Lusit.* werden 6 Thle. Wachs mit 12 Thln. Baumöl zusammengeschmolzen, halb erkaltet mit 6 Thln. fein geriebenem Galmei innig vermischt und in quadratische Tafeln geformt. — Die Vorschriften anderer Pharmacopoeen weichen davon ab, theils durch andere relative Verhältnisse der Ingredienzen, und theils durch Zusätze von Mennige und Camphor.

5) *Ceratum Cetacei album s. Ceratum labiale album s. Emplastrum Spermatis Ceti.* Weifses Wallrath-Cerat oder -Pflaster. Weifse Lippenpomade. Dafür geben die verschiedenen Pharmacopoeen ungleiche Vorschriften. Die *Ph. Bor.* lässt gleiche Theile weifses Wachs, Wallrath und Mandelöl zusammenschmelzen und in quadratische Tafeln formen. Die *Ph. Hann.* und *Ph. Sax.* fordern 6 Thle. weifses Wachs, 6 Thle. weifsen Talg und 3 Thle. Wallrath. Die *Ph. Fenn.* und *Ph. Suec.* verlangen 12 Thle. Baumöl, 6 Thle. Wallrath und 5 Thle. weifses Wachs. Mynsicht's Vorschrift, nach welcher 4 Thle. weifses Wachs, 2 Thle. Wallrath und, mit Hülfe von Essig, 1 Thl. Mutterharz vereinigt werden, ist in das *Disp. August.*, *Disp. Brand.*, *D. Hamb.*, *D. Palat.*, *D. Ratisb.* und *D. Prag.* aufgenommen worden; das *Disp. Vienn.* lässt $\frac{1}{2}$ Thl. Mandelöl, und das *Disp. Arg.* $\frac{1}{2}$ Thl. venet. Terpenthin hinzufügen. Die *Ph. Wirt.* schreibt 8 Thle. weifses Wachs, 4 Thle. Wallrath, 1 Thl. Mandelöl, 1 Thl. Mutterharz und 2 Thle. venet. Terpenthin vor.

6) *Ceratum Cetacei rubrum s. Ceratum labiale rubrum.* Rothes Wallrath-Cerat. Rothe Lippenpomade. Nach der *Ph. Hass. El.* werden 12 Thle. Mandelöl, 8 Thle. Wachs, 1 Thl. Wallrath und 1 Thl. Alcannawurzel zusammengeschmolzen, colirt, etwas erkaltet mit 20 Tropfen Nelkenöl vermischt und in quadratische Tafeln geformt. Die Vorschriften der *Ph. Slesv.-Hols.*, *Ph. Hann.* und *Ph. Bor.* unterscheiden sich davon, dass sie 12 Tropfen Citronenöl und 12 Tropfen Bergamottöl, anstatt des Nelkenöls, verlangen, dass die beiden letzten

Digitized by Google

die Quantität der Alcannawurzel nicht genau bestimmen, und dass die *Ph. Hann.* zur angenehmeren rothen Farbe ein wenig Alaun hinzufügen lässt. Die *Ph. Dan.* und *Ph. Ross.* haben ähnliche Vorschriften, aber Lavendelöl anstatt der angeführten flüchtigen Oele. Die *Ph. Fenn.* und *Ph. Suec.* lassen das nach ihren Vorschriften bereitete *Emplastrum Cetacei album* nur mit Alcannawurzel roth färben, aber nicht mit flüchtigen Oelen vermischen.

7) *Ceratum citrinum s. Ceratum Resinae Pini.*

8) *Ceratum epuloticum s. Ceratum Calaminae.*

9) *Ceratum labiale album s. Ceratum Cetacei album.*

10) *Ceratum labiale rubrum s. Ceratum Cetacei rubrum.*

11) *Ceratum Resinae Pini s. Ceratum citrinum s. Emplastrum citrinum.* Gelbes Harzcerat. Gelbes Pflaster. Wird nach den meisten Pharmacopoeen durch Zusammenschmelzen von gelbem Wachs, Fichtenharz, Talg und Terpenthin, und durch Verwandlung der Masse in quadratische Tafeln erhalten. Die geforderten relativen Verhältnisse sind nicht überall gleich, wonach das Cerat bald härter, bald weicher ist. Härter ist es nach den Vorschriften älterer Pharmacopoeen. Das *Disp. August.*, *D. Prag*, *D. Ratisb.*, *D. Fuld.*, *D. Hamb.* und die *Ph. Palat.* verlangen 6 Thle. gelbes Harz, 3 Thle. gelbes Wachs, 2 Thle. Talg und 1 Thl. Terpenthin. Das *Disp. Brunsv.*, die *Ph. Dan.*, *Ph. Herbip.*, die *Ph. Norimb.*, *Ph. Old.*, *Ph. Ross.* und *Ph. Wirt.* fordern nur 4 Thle. Wachs, 6 Thle. Harz, 2 Thle. Talg und 1 Thl. Terpenthin, und lassen das Ganze durch Curcuma dunkler gelb färben. Aehnlich ist die Vorschrift der *Ph. Argent.* Weicher ist es nach den folgenden Vorschriften: die *Ph. Bor.*, *Ph. Hann.*, *Ph. Austr.*, *Ph. Hass.*, *Ph. Sax.* und *Ph. Slesv.-Hols.* fordern 4 Thle. Wachs, 2 Thle. Harz, 1 Thl. Talg und 1 Thl. Terpenthin. Nach der *Ph. Brem.* besteht es aus 10 Thln. Wachs, 9 Thln. Harz, 8 Thln. Talg und 2 Thln. Terpenthin; nach der *Ph. Suec.* und *Ph. Lond.* aus gleichen Theilen Wachs, Harz und Talg, und nach der *Ph. Gallic.* aus 3 Thln. Harz und 1 Thl. Wachs.

Manche von diesen Producten dienen häufig auch als Baumwachs, *Cera arborea*, in welchem Falle man sie in Stangen ausrollt. Inzwischen existiren für dieses Baumwachs eine grofse Anzahl von Privat-Vorschriften. Eine gewiss sehr zweckmäfsige Vorschrift giebt dafür die *Ph. univ.*, nach welcher 6 Thle. Wachs, 6 Thle. weifses Harz, 6 Thle. Geigenharz, 2 Thle. Terpenthin und 2 Thle. Schmalz eine Zeit lang gelinde zusammen geschmolzen, nach dem Erkalten malaxirt und ausgerollt werden.

12) *Ceratum Saturni s. Unguentum saturninum.*

13) *Ceratum simplex s. Unguentum simplex s. cereum s. emolliens.*

14) *Ceratum viride s. Ceratum Aeruginis.*

Mit Uebergehung einer grofsen Anzahl anderer, theils selten, theils gar nicht mehr gebräuchlicher Pflaster, möge hier ein Pflaster von eigener Art den Beschluss machen, nämlich das

Emplastrum anglicum s. adhaesivum anglicum s. adhaesivum Woodstockii. Court plastre. Englisches Pflaster. Englisches Klebpflaster. Leimtaffent. Dieses Pflaster ist schwarzer, weifser oder fleischrother Taffent (selten sog. Goldschlägerhaut), auf einer Seite mit einer gleichmäfsigen dünnen Schicht von Thierleim überzogen, in

Digitized by Google

Folge dessen der Taffent, auf dieser Seite, mit Wasser oder Speichel befeuchtet, gleich darauf eine längere Zeit fest anklebt, so dass man ihn auf diese Weise zur schützenden Bedeckung auf unbedeutendere Wunden legt. Die Bereitung geschieht so, dass man den Taffent in einem Rahmen stark ausspannt, und dann mittelst eines Pinsels die eine Seite 3 bis 4mal nach einander mit einer, durch kochende Digestion von 1 Thl. Hausenblase, 6 Thln. Wasser und 6 Thln. 60procentigem Alkohol bereiteten und heifs filtrirten Lösung von Thierleim noch warm und flüssig dünn und gleichmäfsig überstreicht, und jedes Mal trocken werden lässt. Nach vielen Pharmacopoeen werden der Hausenblaselösung auch noch andere balsamische, wohlriechende, harzige und klebende Stoffe zugesetzt, wie z. B. Benzoë, Storax, Tolubalsam, Perubalsam, Nelkenöl, Zucker u. s. w., die aber häufig, wegen des Reizes, den sie in den Wunden bewirken, weggelassen werden. *Wrs.*

Empyreuma, eine veraltete, mit dem griechischen Worte πυρ, Feuer, gebildete Benennung für die bei der trocknen Destillation entstehenden, meist durch einen eigenthümlichen Geruch ausgezeichneten Producte, daher empyreumatisch gleichbedeutend mit brenzlich.

S.

Emulsin. *Synaptase.* Unter Emulsin versteht man im Allgemen den eiweifsartigen Körper der ölhaltigen Samen, durch welchen das Oel derselben, wenn man sie mit Wasser zu einer Milch (Emulsion) zerreibt, suspendirt gehalten wird. Jetzt bezeichnet man mit diesem Namen hauptsächlich den Bestandtheil, sowohl der bitteren, wie der süfsen Mandeln, durch dessen Einwirkung das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Rohrzucker und das Salicin in Saligenin und Traubenzucker verwandelt wird; aber über die Natur und Zusammensetzung dieses Körpers ist bis jetzt nichts mit Gewissheit ausgemittelt.

Wöhler und Liebig [1]) beobachteten zuerst den zersetzenden Einfluss, welchen eine Emulsion von süfsen Mandeln auf das Amygdalin übt, und stellten das zu ihren Versuchen dienende Emulsin auf die Weise dar, dass sie zerstofsene süfse Mandeln mit Aether von allem fetten Oel befreiten, den Rückstand in Wasser lösten und mit Alkohol fällten. Sie zeigten zugleich, dass man das Emulsin auch aus bitteren Mandeln darstellen könne, wenn diese vorher durch Digestion mit kaltem Alkohol vollständig von Amygdalin befreit worden sind. Es scheint aufserdem noch in mehreren Prunus- und Amygdalus-Arten vorzukommen, anderen Pflanzen aber zu fehlen. Zwar glaubte Siemon die Eigenschaften desselben, jedoch in weit geringerem Grade, auch in dem Albumin anderer Samen, im Mohn- und Hanfsamen, sowie im weifsen und schwarzen Senf zu finden, doch werden diese Angaben weder durch die früheren Beobachtungen von Wöhler und Liebig, noch durch die späteren von Ortloff bestätigt.

Robiquet [2]) nannte das Emulsin Synaptase (von συνάπτω, ich vereinige); er suchte es von fremden Beimengungen zu trennen, indem er süfse Mandeln durch Pressen so viel wie möglich von fettem Oel befreite, die Masse mit ihrem doppelten Gewicht Wasser anrührte, zwei Stunden damit macerirte und auspresste. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wurde das Pflanzen-Casein durch Essigsäure gefällt, nach dem Filtriren

[1]) Ann. der Pharm. XXII. 18. [2]) Journ. de Pharm. XXIV. 326.

das Gummi und Albumin durch essigsaures Bleioxyd abgeschieden, die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und aus der abfiltrirten Lösung, welche noch Zucker und Emulsin enthielt, das letztere durch starken Alkohol gefällt, worauf es mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet wurde.

Die Zusammensetzung des Emulsins suchten zuerst Thomson und Richardson [1]) auszumitteln, sie fanden als Mittelzahl von 2 Analysen: Kohlenstoff 48,79, Wasserstoff 7,73, Stickstoff 18,83, Sauerstoff 24,65, doch suchten sie keine Formel daraus zu berechnen. Sie hatten es dargestellt, indem sie süfse Mandeln mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit anrieben, diese mit dem vierfachen Volum Aether bis zur innigen Mischung schüttelten und das Gemisch drei Wochen lang in einem gut verschlossenen Gefäfse der Ruhe überliefsen. Die Flüssigkeit trennte sich in zwei Theile; der untere klare Theil wurde herausgenommen, filtrirt und mit einer reichlichen Menge Alkohol vermischt, welcher das Emulsin in weifsen Flocken niederschlug. Es wurde darauf mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Neuere Analysen des Emulsins und zwar durchaus von denen Thomson's und Richardson's abweichende, besitzen wir von Ortloff [2]). Zur Darstellung desselben schlug er folgenden Weg ein: Er rührte Mandelkleie, welche durch Pressen möglichst vom Oel befreit war, mit dem dreifachen Gewichte destillirten Wassers zu einem dünnen Brei an und brachte diesen in einer leicht bedeckten, weithalsigen Flasche an einen mäfsig warmen Ort von etwa 20° — 25° C. Nach einigen Tagen erfolgte eine saure Gährung und es setzte sich auf der Oberfläche der Mandelkleie eine dicke hautartige Schicht von coagulirtem Eiweifs (Casein) ab, während das Emulsin in Lösung blieb. Stand das Gemisch länger als 5 — 7 Tage, so fing es an zu faulen. — Die Flüssigkeit wurde von der Kleie getrennt und durch starken Alkohol das Emulsin gefällt, worauf es mit Alkohol gewaschen und bei einer Temperatur, welche 40° C. nicht erreichte, getrocknet wurde. Ortloff erhielt auf diese Weise gegen $2\frac{1}{2}$ Proc. Emulsin, doch konnte aus der rückständigen Kleie durch Wiederholung des obigen Verfahrens noch etwas mehr erhalten werden. Es enthält noch phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia beigemengt. Um diese theilweise zu entfernen, wurde das getrocknete Emulsin mit Wasser übergossen, 24 Stunden unter häufigem Umschütteln damit in Berührung gelassen, die Lösung abfiltrirt und von Neuem mit Alkohol gefällt.

Ortloff's vier Analysen gaben als Mittel: Kohlenstoff 27,873, Wasserstoff 5,430, Stickstoff 9,273, Sauerstoff 57,424; aber die Kohlenstoffbestimmungen weichen um $\frac{8}{10}$ und die des Wasserstoffs um $\frac{7}{10}$ Proc. von einander ab, und aufserdem wurde ein Emulsin angewandt, welches beim Verbrennen 17,55 Proc. Rückstand hinterliefs. Er brachte Blei- und Barytverbindungen hervor, jedoch nicht von constanter Zusammensetzung, aber er berechnete die Formel $C^{10}H^{12,5}NO^{16}$, als den obigen Resultaten am genauesten entsprechend.

Die Eigenschaften des Emulsins fallen, je nach den Bereitungsmethoden, verschieden aus. Nach Th. und Rich. ist es ein weifses Pulver, nach Robiquet eine weifsgelbe, brüchige, getrocknetem Kleber ähnliche und nach Ortloff eine röthlichgraue bis röthlichgelbe gummiartige

[1]) Annal. der Pharm. XXIX. 180. [2]) Arch. der Pharm. XLVIII. 22.

Digitized by Google

Masse ohne Geschmack und von eigenthümlich süfslichem Geruch. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, aber leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung wird es bei + 60° C. als Coagulum abgeschieden. Wird die Lösung mit Amygdalin vermischt, so entsteht sogleich der Geruch von Blausäure und Bittermandelöl, aber nachdem es coagulirt ist, hat es diese Wirkung auf Amygdalin verloren. Wöhler und Liebig fanden, dass das Emulsin etwa sein zehnfaches Gewicht von Amygdalin zu zersetzen im Stande sey, die Lösung enthält dann aufser Zucker, welcher zu den Zersetzungsproducten des Amygdalins gehört, einen durch Alkohol fällbaren gummiartigen und einen sauer reagirenden, nicht flüchtigen Körper, welche die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte des Emulsins zu seyn scheinen. Ortloff dagegen zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Emulsin das Amygdalin in unbegrenzter Menge zu zersetzen vermöge, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden; ist die Zersetzung scheinbar beendet, so soll sie auf's Neue hervortreten, sobald mehr Wasser hinzugefügt wird.

Das Emulsin wird weder von Mineralsäuren, noch von Pflanzensäuren aus seinen Lösungen abgeschieden und nach Ortloff kann eine mit Säuren vermischte Lösung gekocht werden, ohne zu coaguliren. Durch Gerbsäure aber entsteht ein weifser flockiger Niederschlag. Trocknes Emulsin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird erst beim Erwärmen unter Schwärzung und Gasentwickelung zersetzt, ohne dabei schweflige Säure zu bilden. Mit trocknem Kali erhitzt entwickelt sich viel Ammoniak, weniger stark ist die Ammoniakentwickelung, wenn es mit einer Lösung von Kali gekocht wird, es quillt darin auf und löst sich allmälig. Thomson's und Richardson's Emulsin gab beim Kochen mit Barytwasser viel Ammoniak und ein Theil des Baryts fand sich nachher an eine organische Säure (s. Emulsinsäure) gebunden, woraus sie den Schluss zogen, dass das Emulsin ein Amid sey. Ortloff fand, dass beim Kochen des Emulsins mit Barytwasser nur sehr wenig Ammoniak gebildet wird, es wurde als Coagulum abgeschieden und die erwähnte Säure war nicht gebildet.

Robiquet's Emulsin war nicht durch essigsaures Bleioxyd fällbar, Ortloff dagegen bekam Niederschläge sowohl mit Bleisalzen, wie mit den Salzen anderer Metalloxyde und Erden. Durch Kaliumeisencyanür wurde es nicht gefällt. Das Emulsin Robiquet's gab mit Jodtinctur eine intensiv rosenrothe Färbung, Ortloff erhielt diese Reaction nicht. Vergleicht man nun die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften des Emulsins, so muss man glauben, dass es auch Ortloff nicht geglückt sey, es in reinem Zustande darzustellen, oder Robiquet müsste in mehreren Fällen gerade das Gegentheil von dem gefunden haben, was zu finden war. — Ortloff's Darstellungsmethode scheint jedoch nicht von der Art zu seyn, dass sie ein sicheres Resultat erwarten lässt; im Gegentheil darf man vermuthen, dass sein Emulsin bereits mit Zersetzungsproducten gemengt war, indem das Gemisch von Mandelkleie und Wasser, wenn es länger als die zur Abscheidung des Caseins nöthigen 5 — 7 Tage stehen blieb, in Fäulniss überzugehen anfing. — Wir müssen also eine neue Untersuchung abwarten, ehe wir uns eine bestimmte Ansicht über die Natur dieses Körpers bilden können.

Str.

Emulsinsäure. Thomson und Richardson kochten eine Lösung von Emulsin mit Barytwasser, so lange sich noch Ammo-

niak entwickelte, leiteten durch die Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure und dampften die klar filtrirte Lösung zur Trockne ab. Das rückständige Salz war reich an Baryt und besafs einen bitteren Geschmack. Sie hielten den an Baryt gebundenen Körper für eine neue Säure und gaben ihm den Namen Emulsinsäure [1]), ohne ihn vorher einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Ortloff zieht diese Angaben in Zweifel, indem es ihm nicht gelang, aus dem von ihm dargestellten Emulsin diese Säure hervorzubringen; es bildete sich beim Kochen desselben mit Barytwasser zwar etwas Ammoniak, der gröfste Theil jedoch coagulirte und wurde nicht weiter von kochendem Barytwasser verändert. *Str.*

Emulsion. *Emulsio.* Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe von flüssigen Gemischen, welche im Wesentlichen darin mit einander übereinkommen, dass sie von Fetten, namentlich fetten Oelen ausgemacht werden, welche durch irgend ein Vehikel, d. h. durch Körper, welche mit wenig Wasser eine dicke und schleimige Lösung bilden können, als Gummi, Albumin, Casein, Eidotter, u. s. w., in Wassser so aufgeschlämmt worden sind und darin so suspendirt erhalten werden, dass sich das Gemisch als ein gleichförmiges, undurchsichtiges, im Ansehen mit Milch zu vergleichendes Liquidum darstellt, welches sich in der Ruhe nicht eher klärt, als bis das Vehikel anfängt sich chemisch zu verändern. In Bezug auf die Fähigkeit, mit Wasser eine Emulsion zu bilden, nennt man die Fette und die Vehikel emulsive Körper.

Man kann die Emulsionen auch in Betreff ihrer Natur im Allgemeinen völlig mit der bekannten Milch von Säugethieren vergleichen. In dieser ist das Butterfett durch Casein in Wasser aufgeschlämmt. Das Casein ist darin theils aufgelöst, theils bildet es darin, wie mikroskopische Untersuchungen gezeigt haben, eine unendliche Anzahl von kleinen, runden, klaren Hüllen, welche das Butterfett einschliefsen, und welche in der Lösung des übrigen Caseins schwebend erhalten werden, wodurch die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt ist. Vielleicht enthalten diese Hüllen das Casein im coagulirten Zustande. Ohnstreitig constituiren andere Fette, und, anstatt Casein, Albumin, Gummi oder Eidotter in derselben Art alle die Flüssigkeiten, welche wir Emulsionen nennen, deren Anzahl demnach ebenso grofs ist, als es verschiedene Fette und Vehikel dafür giebt. Man erhält diese Emulsionen leicht, wenn man die Fette zunächst mit Eiweifs, Eidotter, Casein oder mit einer syrupdicken Lösung von Gummi in einem Mörser mit dem Pistill zu einer gleichförmigen, undurchsichtigen Masse zusammenreibt, die sich dann mit jeder beliebigen, aber allmälig unter stetem Reiben in kleinen Portionen nach einander hinzugefügten Quantität Wasser zu einer Emulsion verdünnen lässt. Natürlich kann Gummi nicht wie Albumin, Eidotter und Casein eine coagulirte Hülle für das Fett bilden.

Die Samen vieler Pflanzen enthalten aufser anderen auch reichlich alle Bestandtheile zur Bildung einer Emulsion, d. h. Fette und Albumin, gewöhnlich zugleich mit Gummi, vielleicht auch Casein. Man nennt sie daher emulsive Samen. Werden sie zerstampft und dann mit Wasser in kleinen Portionen nach einander zusammengerieben, so bildet sich aus den angeführten Bestandtheilen derselben eine wahre Emulsion, welche

---

[1]) Annal. der Pharm. XXIX. 182. Arch. der Pharm. XLVIII. 26.

Digitized by Google

durch ein Seihetuch von Flanell von den gröberen und ungelösten Theilen abgeseiht werden kann, und welche dann natürlich auch noch andere lösliche Bestandtheile enthält, die je nach den Samen verschieden sind. Die als kühlendes Getränk wohl bekannte Mandelmilch ist nichts Anderes, als eine aus süfsen Mandeln hervorgebrachte Emulsion, der man des Wohlgeschmacks wegen noch Zucker und Gewürz zusetzt. Die aus emulsiven Samen bereiteten Emulsionen pflegt man auch wohl speciell Samenmilch zu nennen.

Ist in diesen Emulsionen das Vehikel Albumin oder Eidotter, so werden sie sowohl beim Erhitzen als auch durch Säuren, saure Salze und durch Salze von Erden und Metalloxyden in der Art zersetzt, dass sich das Albumin coagulirt oder mit den Erden und Metalloxyden zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, abscheidet und in beiden Fällen das Fett so innig einschliefst, dass das Wasser von beiden emulsiven Körpern befreit übrig bleibt und leicht von dem Coagulum abfiltrirt werden kann. Ist das Vehikel Casein, so geschieht dieselbe Veränderung nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Säuren, saure Salze, sowie durch Salze von Erden und Metalloxyden. Ist endlich das Vehikel Gummi, so geschieht die Veränderung nur durch solche Salze, deren Oxyd mit dem Gummi eine schwer- oder unlösliche Verbindung bildet, oder auch wenn das Gummi allmälig eine freiwillige Veränderung erleidet. Daher sind die mit Gummi gebildeten Emulsionen die haltbarsten. Inzwischen können alle Emulsionen nur kurze Zeit unverändert erhalten werden, und müssen für ihre jedesmalige Anwendung frisch bereitet werden.

In der Arzneikunde werden viele Emulsionen als Arzneimittel angewandt, hervorgebracht sowohl direct von einem bestimmt vorgeschriebenen Fett mit Eiweifs, Eidotter oder Gummi, als auch durch Zerreiben emulsiver Samen, z. B. Mandeln, Mohnsamen, Hanfsamen, u. s. w. mit Wasser. Anstatt destillirtes oder gemeines Wasser wird von Aerzten dazu auch wohl ein ätherisches Oel enthaltendes Wasser und selbst eine Abkochung von Pflanzentheilen vorgeschrieben. Nicht selten verlangt der Arzt auch Zusätze von Zucker, Gewürz, Salzen und anderen Stoffen, welche als Arzneistoffe mitwirken sollen, entweder sogleich bei der Bereitung oder nachher zu der fertigen Emulsion. Ein solches complicirteres Gemisch nennt man dann eine zusammengesetzte Emulsion, *Emulsio composita.*

Ganz analoge trübe Gemische, welche in der Arzneikunde ebenfalls Emulsionen, gewöhnlich aber Milch, *Lac*, genannt werden, entstehen auch durch Zusammenreiben der sogenannten Gummiharze, als *Ammoniacum*, *Galbanum*, *Asa foetida*, *Gutti* u. s. w. mit Wasser oder Decocten. Da diese Gnmmiharze oder Schleimharze natürliche Gemische von Harzen mit Arabin oder Bassorin oder mit beiden zugleich sind, welche gewöhnlich auch noch andere therapeutisch wirksame Bestandtheile enthalten, so unterscheiden sich diese Producte von wahren Emulsionen wesentlich dadurch, dass sie Harze, anstatt Fette, enthalten. Manche Gummiharze enthalten nicht hinreichend Gummi, so dass noch Gummi oder Albumin oder Eidotter zugesetzt werden muss, wenn eine völlige Aufschlämmung des Harzes und eine bleibende Suspension erzielt werden soll. Begreiflich können solche Emulsionen auch direct aus einem Harz mit einem der angeführten Vehikel erhalten werden, was nicht selten von Aerzten verlangt wird. *Wrs.*

Digitized by

Enallochrom. Eigenthümlicher Stoff mancher Rinden, vorzüglich der Kastanienrinde, welcher den wässerigen Auszügen derselben die Eigenschaft ertheilt, selbst bei grofser Verdünnung, blau zu schillern. Weitere Benennungen desselben Stoffes sind: Aesculin, Bicolorin, Polychrom und Schillerstoff (s. letzteren und Bd. I. S. 774). *S.*

Enchondrom wird von Mueller eine eigenthümliche Art von Geschwulst (Schwamm) genannt, welche am häufigsten an Knochen, aber auch an der *Parotis* (Speicheldrüse unter dem Ohr) beobachtet worden ist. Dasselbe besteht (abgesehen von vorhandenen Knochenbruchstücken) aus faserig häutigen Zellen, welche mit einer graulichen, gallertartigen, leicht auszuschälenden, dem hyalinischen Knorpel der Knorpelfische ähnlichen Substanz erfüllt sind. Diese Substanz bleibt in Weingeist durchscheinend und gleicht auch unter dem Mikroskope durch ovale und rundliche, halb durchsichtige Körperchen jenem Knorpel vollkommen. In chemischer Hinsicht ist diese Substanz sehr bestimmt charakterisirt, indem sie beim Kochen in Leim verwandelt wird und zwar nicht in Knochenleim, sondern in Leim des permanenten Knorpels (Chondrin), durch Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Thonerde, Eisenvitriol und Essigsäure nicht fällbar. Das Enchondrom der Parotis unterscheidet sich nur durch Abwesenheit der Knochenfragmente vom Enchondrom der Knochen. Durch sein chemisches Verhalten unterscheidet sich das Enchondrom wesentlich von anderen Schwämmen, welche zugleich einen gallertartigen Inhalt haben. So giebt z. B. der gallertartige Inhalt vom Alynolar-Krebse des Magens keinen Leim [1]). *S.*

Endosmose. Obwohl in dem Artikel Diffusion im Wesentlichen die Erscheinungen bereits beschrieben sind, welche unter den Namen Endosmose und Exosmose zusammengefasst werden, so ist es dennoch angemessen erschienen, die neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand diesem Werke einzuverleiben, welche als ein Nachtrag oder eine Ergänzung des bezeichneten Artikels anzusehen sind.

Unter Endosmose begreift man die Erscheinungen, welche die Mischung zweier ungleichartigen Flüssigkeiten begleiten, die durch eine poröse Scheidewand von einander getrennt sind. Am auffallendsten zeigt sich der Einfluss, den die Scheidewand auf die Mischung unter diesen Umständen ausübt, an thierischen Häuten und Membranen, und es sollen deshalb die besonderen Fälle, in welchen diese Substanzen eine Rolle spielen, einer näheren Betrachtung unterworfen werden.

Um zu einer klaren Ansicht über die Natur und das Wesen der Endosmose zu gelangen, ist es vor Allem nöthig, einige Eigenschaften der organischen Gewebe näher in's Auge zu fassen, von denen ihre Porosität für die gegenwärtige Betrachtung die wichtigste ist.

Dass die thierischen Häute und Membranen porös sind, lässt sich durch die einfachsten Versuche darthun, insofern durch sie gezeigt werden kann, dass sie Flüssigkeiten aller Art unter einem gewissen Drucke durch ihre Substanz hindurchfliefsen lassen, ein Verhalten, welches allen porösen Körpern gemein ist.

---

[1]) Analekten d. Chirurgie v. Blasius u. Moser Bd. I. S. 163 — 183.

Digitized by Google

Wenn die weite Oeffnung der Röhre, Fig. 74, mit einer Blase überbunden, bis an den Strich *a* mit Wasser angefüllt und in die senkrechte engere Röhre Quecksilber gegossen wird, so sieht man, wenn die Quecksilbersäule eine gewisse Höhe erreicht hat, die ganze Oberfläche der Blase mit feinen Tröpfchen sich bedecken, welche, wenn der Druck des Quecksilbers um einige Linien erhöht wird, zu gröfseren Tropfen sich vereinigen, die unausgesetzt abfliefsen, wenn man das Quecksilber durch Nachgiefsen auf derselben Höhe erhält, bis zuletzt der weite Theil der Röhre von allem Wasser entleert und mit Quecksilber gefüllt ist.

Fig. 74.

Salzwasser, fettes Oel, Alkohol u. s. w. verhalten sich dem Wasser völlig gleich, unter einem gewissen Drucke fliefsen diese Flüssigkeiten durch eine thierische Membran, in ganz gleicher Weise wie Wasser durch ein Filter von Papier.

Der Druck, welcher erforderlich ist, um diese tropfbaren Körper durch die Poren der Thiersubstanz durchfliefsen zu machen, ist abhängig von der Dicke der Membran und der chemischen Natur der verschiedenen Flüssigkeiten.

Durch eine Ochsenblase von $^1/_{10}$ Linie Dicke fliefst Wasser unter einem Drucke von 12 Zoll Quecksilber, eine gesättigte Kochsalzlösung bedarf eines Druckes von 18—20 Zoll, Oel (Knochenöl) fliefst aus bei 34 Zoll. Unter einem Drucke von 36 Zoll fliefst Alkohol durch eine Blase von der angegebenen Dicke noch nicht aus.

Durch die Oberhaut einer Ochsenleber von $^1/_{20}$ Linie Dicke fliefst Wasser bei einem Drucke von 8 — 10 Zoll, Salzwasser bei 12 — 16 Zoll und Oel bei 22 — 24 Zoll, Weingeist bei 36 — 40 Zoll Quecksilber aus.

Durch die Oberhaut einer Kalbsleber von $^1/_{166}$ Linie Dicke fliefst Wasser durch den Druck einer Wassersäule von 4 Zoll, Salzwasser unter dem Drucke einer Salzwassersäule von 8 — 10 Zoll, Oel unter einem Drucke von 3 Zoll Quecksilber aus.

Bei der Anstellung dieser Versuche beobachtet man, dass bei längerer Dauer derselben der Druck, welcher nöthig ist, um Wasser durch die Haut gehen zu machen, sich nicht gleich bleibt. Wenn in den ersten 6 Stunden hierzu ein Druck von 12 Zoll Quecksilber erforderlich war, so reichen nach 24 od. 36 Stunden 8, oft schon 6 Zoll Quecksilber hin, um durch dieselbe Haut Wasser hindurch zu treiben, offenbar weil durch die lange Berührung mit Wasser die Haut eine Veränderung erfährt, in Folge welcher die Poren erweitert werden.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass die Filtrirbarkeit einer Flüssigkeit durch eine thierische Membran mit der Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen nicht im Verhältniss steht; bei demselben Drucke, bei welchem Wasser, Salzwasser und Oel durch die Blase gehen, fliefst der leichter bewegliche Alkohol noch nicht durch.

An dem Durchgangsvermögen einer Flüssigkeit durch eine thierische Haut hat die Benetzbarkeit der Thiersubstanz und ihr Absorptionsvermögen für diese Flüssigkeiten einen gewissen Antheil.

Digitized by Google

Was das letztere betrifft, so giebt die folgende Tabelle hierüber Aufschluss:

100 Gewichtstheile trockener Ochsenblase nehmen in 24 Stunden auf:

reines Wasser	268 Vol.
mit Kochsalz gesättigtes Wasser (1,204 spec. Gew.)	133 »
Weingeist von 84 Proc.	38 »
Knochenöl	17 »

100 Gewichtstheile Ochsenblase in 48 Stunden:

								reines Wasser . .	310	Gewthle.
von	einer	Mischung	von	1/3	Wasser	und	2/3	Salzwasser	219	»
»	»	»	»	1/2	»	»	1/2	»	235	»
»	»	»	»	2/3	»	»	1/3	»	288	»
»	»	»	»	1/2	Alkohol	»	1/2	Wasser	60	»
»	»	»	»	1/3	»	»	2/3	»	181	»
»	»	»	»	1/4	»	»	3/4	»	290	»

100 Thle. trockener Schweineblase nehmen auf in 24 Stunden:

reines Wasser	356 Volumth.
mit Kochsalz gesättigtes Wasser	159 »
Knochenöl	14 »

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das Absorptionsvermögen der thierischen Membranen für verschiedene Flüssigkeiten sehr ungleich ist; unter allen wird reines Wasser in gröfster Menge aufgenommen und es vermindert sich das Absorptionsvermögen derselben für Salzwasser in einem gewissen Verhältnisse, wie der Salzgehalt zunimmt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die thierischen Membranen gegen Alkohol, eine Mischung von Alkohol und Wasser wird in um so gröfserer Menge aufgenommen, je weniger Alkohol sie enthält [1]).

Weder durch Alkohol noch Oel empfangen die thierischen Membranen die Eigenschaften, die sie in mit Wasser gesättigtem Zustande zeigen; eine trockene Blase bleibt in Alkohol und Oel hart und spröde, ihre Biegsamkeit wird durch die Aufnahme dieser Flüssigkeiten in keiner Weise erhöht. Werden die mit Oel gesättigten Sehnen, gelben Bänder der Rückenwirbel, Ligamente (Chevreul) und Blase in Wasser gelegt, so tritt das Oel vollkommen aus und sie nehmen dieselbe Menge Wasser auf, wie wenn sie vorher mit Oel nicht in Berührung gekommen wären.

Es ist erwähnt worden, dass 100 Thle. thierische Membran (Ochsenblase) in 24 Stunden 268, in 48 Stunden 310 Vol. Wasser und nur 133 Vol. gesättigtes Salzwasser absorbiren; es folgt hieraus von selbst,

---

[1]) In dieser Eigenschaft unterscheiden sich die Membranen in keiner Weise von anderen Thierbestandtheilen, sowie dies längst von Chevreul dargethan ist. Dieser ausgezeichnete Naturforscher fand in 24 Stunden von den folgenden Thiersubstanzen an Wasser, Salzwasser und Oel absorbirt:

	CCm Wasser	CCm Salzwasser	Oel
100 Gr. Ohrknorpel . .	231	125	—
100 » Sehnen	178	114	8,6
100 » gelbe Bänder .	148	30	7,2
100 » Hornhaut . . .	461	370	9,1
100 » knorpeligeLigamente	319	—	3,2

100 Gr. trocknes Fibrin absorbirt 301 Wasser und 148 Weingeist von 69 Proc. (J. L.).
100 » » » » 184 Gewichtsthle. oder 134 Volumthle. Salzwasser.

Digitized by Google

dass wenn die durch 48stündige Berührung mit Wasser gesättigte (und mit Fliefspapier ohne Pressung wohl abgetrocknete) Blase mit Kochsalz bestreuet wird, an allen Punkten, wo Salz mit dem die offenen Poren erfüllenden Wasser in Berührung kommt, eine gesättigte Salzlösung entsteht, deren Salzgehalt sich gleichmäfsig in das Wasser der Blase vertheilt. Von den 310 Vol. Wasser, die sich mit Salz sättigen, werden nur 133 in der Blase zurückgehalten, und in Folge dieser geringeren Absorptionsfähigkeit der Blase für das Salzwasser treten 177 Vol. Flüssigkeit aus, welche in Tropfen davon abfliefst.

In ganz gleicher Weise verhalten sich Membranen, ein Stück Muskelfleisch, Fibrin, gegen Alkohol. In frischem oder mit Wasser durchdrungenem Zustande in Alkohol gelegt, entstehen an allen Punkten, wo sich Wasser und Alkohol in der Thiersubstanz berühren, Mischungen von beiden, und da die Thiersubstanz von einer alkoholhaltigen Flüssigkeit weit weniger absorbirt, als von reinem Wasser allein, so schrumpfen sie zusammen, es tritt mehr Wasser aus, als Alkohol ein.

9,17 Grm. mit Wasser gesättigter Blase (worin 6,95 Wasser und 2,22 Gr. trockene Substanz) werden in 40 Cubikcentimeter Alkohol gelegt in 24 Stunden zu 4,73 Grm. und verlieren mithin an Gewicht 4,44 Grm. In den 4,73 Grm., welche bleiben, sind 2,22 Grm. feste Substanz und 2,51 Grm. Flüssigkeit enthalten. Nimmt man an, dass die letztere dieselbe Zusammensetzung habe, wie die Flüssigkeit aufserhalb (84 Alkohol und 16 Wasser), nämlich 2,11 Alkohol und 0,40 Wasser, so sind von den ursprünglich darin enthaltenen 6,95 Grammen Wasser 6,45 Grm. aus und 2,11 Grm. Alkohol eingetreten. Für 1 Vol. Alkohol, welcher in der Blase blieb, sind demnach etwas über 3 Vol. Wasser ausgetreten.

Indem in diesem Falle weit mehr Wasser austritt, als wie Alkohol aufgenommen wird, so ist die nächste Folge ein Zusammenschrumpfen der Thiersubstanz [1]).

Wenn die thierische Blase von Salzwasser und reinem Wasser oder von Alkohol und Wasser gleichviel dem Raume nach in sich aufnehmen d. h. absorbiren könnte, so würde beim Bestreuen einer mit Wasser gesättigten Blase mit Kochsalz, oder beim Zusammenbringen derselben mit Alkohol das Volum der absorbirten Flüssigkeit ungeändert bleiben müssen, es würde von der Thiersubstanz ein gleiches Volum Salzwasser oder einer Mischung von Wasser und Alkohol zurückgehalten werden; da aber die Absorptionsfähigkeit der Thiersubstanzen für Wasser durch Zusatz von Kochsalz oder Alkohol zu dem Wasser vermindert wird, so folgt hieraus von selbst, dass eine gewisse Menge Wasser austreten muss, sobald es durch Aufnahme von einem dieser Körper in seiner Beschaffenheit verändert wird.

Das Verhalten von mit Wasser durchdrungener Blasé, von Fibrin und anderen Thiersubstanzen gegen Alkohol und Salzwasser beweist, dass das Zusammenschrumpfen (die Volumabnahme) derselben, nicht auf

---

[1]) Fibrin und andere Thiersubstanzen verhalten sich der Ochsenblase ganz gleich; 26,02 Grm. mit Wasser gesättigtes Fibrin (worin 6,48 feste Substanz und 19,54 Wasser) wurden in 45 Grm. absolutem Alkohol zu 16,12 Grm., verlieren mithin an Gewicht 9,90 Grm. Angenommen, die absorbirt gebliebene Flüssigkeit besäfse denselben Alkoholgehalt wie die andere (70 Proc.), so ergiebt sich, dass für 1 Volum Alkohol, welches in die Substanz des Fibrins aufgenommen wird, nahe an $2^1/_2$ Vol. Wasser sich abscheiden.

Digitized by Google

einer einfachen Wasserentziehung in Folge der Affinität des Alkohol und Salzes beruht, denn es ist vollkommen gewiss, dass die Anziehungen des Alkohols zum Wasser, und die des Wassers zum Alkohol einander ganz gleich sind. Die Anziehung des Wassers innerhalb der Thiersubstanz zum Alkohol aufserhalb ist ebenso stark, wie die Fähigkeit des Alkohols aufserhalb, sich mit dem Wasser innerhalb zu verbinden. Es tritt mehr Wasser aus als Alkohol ein, weil die Thiersubstanz weniger Anziehung zu der Mischung von Alkohol und Wasser, als zu dem Wasser allein besitzt. Der Alkohol aufserhalb wird wasserhaltig, dem Wasser innerhalb mischt sich eine gewisse Menge Alkohol bei und dieser Austausch findet erst dann eine Grenze, wenn die Anziehungen des Wassers zur Thiersubstanz und zum Alkohol sich im Gleichgewichte befinden.

Wenn wir uns ein Stück Haut oder Blase oder Fibrin aus einem System von Capillarröhren zusammengesetzt denken, so sind die Poren oder die feinen Röhren in frischem Zustande mit einer wässerigen Flüssigkeit angefüllt, welche durch Capillarwirkung am Ausfliefsen gehindert ist.

Es findet aber ein Ausfliefsen aus diesen Capillarröhren Statt, wenn die sie erfüllende Flüssigkeit durch Aufnahme von Kochsalz, Alkohol oder anderen Körpern in ihrer Zusammensetzung geändert wird.

Legt man zwei Stücke mit Salzwasser von 1,204 specif. Gew. gesättigter Blase auf einander und auf das oberste ein gleich grofses Stück Blase, welches mit reinem Wasser gesättigt ist, und lässt sie ohne weitere Pressung einige Minuten auf einander liegen, so bemerkt man alsdann, wenn die beiden mit Salzwasser getränkten Blasenstücke auseinander genommen werden, dass sich zwischen denselben tropfbares Salzwasser befindet, von dem man vorher keine Spur wahrnahm. Wenn das mit Wasser gesättigte Blasenstück 5 Vol. Wasser, das zunächstliegende mit Salzwasser gesättigte 3 Vol. Salzwasser enthielte, so müssten nach der Mischung beider 8 Vol. verdünntes Salzwasser entstehen, von denen jedes Blasenstück die Hälfte, nämlich 4 Vol., enthalten müsste, wenn das Aufsaugungsvermögen des mit Salzwasser getränkten Stückes durch Aufnahme von Wasser in eben dem Verhältniss zunähme, als das andere an dieser Fähigkeit durch Aufnahme von Salz verliert. Die salzhaltige Flüssigkeit würde $1\frac{1}{2}$ Vol. Salzwasser an die andere abgegeben und $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser von derselben empfangen haben. In diesem Falle würde die Mischung in den beiden Blasenstücken denselben Raum einnehmen, den ihre Gemengtheile (Wasser und Salzwasser) in jedem einzelnen einnahmen. Das Ausfliefsen der Flüssigkeit nach dem dritten mit Salzwasser gesättigten Blasenstück hin beweist aber, dass die beiden darüberliegenden Blasenschichten von der in ihren Poren neu entstehenden Mischung von Salzwasser und Wasser weniger dem Volum nach aufnehmen, als das eine Blasenstück von Wasser, das andere von Salzwasser allein absorbirt. Die Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten, nimmt durch Hinzutreten von Salz zu dem mit Wasser getränkten Blasenstück ab, es tritt Flüssigkeit aus, aber durch das Hinzutreten dieses Wassers zu dem mit Salzwasser gesättigten Blasenstück nimmt das Absorptionsvermögen dieses Stückes nicht in demselben Verhältniss, in welchem sich der Salzgehalt verringert, zu, sondern in einem kleineren.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass die Anziehung der porösen Thiersubstanz zu dem absorbirten Wasser die Mischung dieses Wassers mit anderen Flüssigkeiten nicht hindert.

Digitized by Google

Die Durchdringlichkeit der Thiersubstanzen für Flüssigkeiten aller Art und die Mischbarkeit der aufgesaugten Flüssigkeiten mit anderen, die mit der Thiersubstanz in Berührung gebracht werden, lässt sich durch die einfachsten Versuche darthun.

Benetzt man die eine Seite einer dünnen Membran mit Blutlaugensalz und die entgegengesetzte mit Eisenchloridlösung, so sieht man in der Substanz der Blase augenblicklich einen blauen Fleck von abgeschiedenem Berlinerblau (Joh. Müller) entstehen.

Alle Flüssigkeiten, die beim Zusammenmischen eine Veränderung in ihrer Natur oder ihrer Beschaffenheit erleiden, verhalten sich, wenn sie durch eine thierische Haut getrennt sind, auf ganz ähnliche Weise, sie mischen sich in den Poren der Haut, in der Substanz der Haut nimmt die Zersetzung ihren Anfang.

Wenn man das eine Ende einer cylindrischen Glasröhre mit einer Blase überbindet und bis zu einer Höhe von 3 — 4 Zoll mit reinem Wasser oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung anfüllt, so fliefsen unter diesem schwachen Drucke weder das Wasser, noch das Salzwasser durch die Poren der Blase aus.

Ueberlässt man die mit Salzwasser gefüllte Röhre der Verdunstung an der Luft, so bedeckt sich die der Luft zugekehrte Seite sehr bald mit Salzkrystallen, welche allmälig zu einer dicken Kruste anwachsen. Es ist offenbar, dass die Poren der Blase sich mit Salzwasser anfüllen; an der Seite, welche der Luft zugekehrt ist, verdunstet das Wasser, sein Platz wird eingenommen durch nachdringendes Salzwasser, und das aufgelöste Salz setzt sich an den äufseren feinen Oeffnungen der Poren in Krystallen ab. Gieſst man in die Röhre verdünntes Salzwasser, so bildet sich an der äufsern Seite der Blase nicht eher eine Salzkruste, als bis das Wasser innerhalb der Röhre das Maximum der Sättigung erreicht hat. Ehe dies geschieht, nimmt man in der Röhre, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt wird, zwei Schichten wahr, eine schwerere und eine leichtere, welche auf der andern schwimmt; sobald sich diese Schichten nicht mehr zeigen, so ist die Flüssigkeit in allen Theilen mit Salz gesättigt, und es setzen sich jetzt aufserhalb der Blase durch weitere Verdunstung Salzkrystalle ab. Dieses letztere Verhalten zeigt, dass sich der Salzgehalt von unten nach oben, von der specifisch schwereren nach der specifisch leichteren hin, gleichförmig verbreitet.

Taucht man die mit Blase verschlossene und mit Salzwasser gefüllte Röhre in reines Wasser, so erhält dasselbe die Eigenschaft, durch salpetersaures Silberoxyd getrübt zu werden, selbst wenn die Berührung nur einen Bruchtheil einer Secunde gedauert hat; das die offenen Poren der Membran erfüllende Salzwasser mischt sich mit reinem Wasser, das letztere empfängt eine gewisse Menge Salz.

In gleicher Weise empfängt das reine Wasser Salz, wenn die Röhre statt des Salzwassers mit reinem Wasser gefüllt und die äufsere Oberfläche der feuchten Blase mit Salzwasser in Berührung gebracht wird.

Wenn die mit Blase verschlossene und mit Salzwasser angefüllte Röhre längere Zeit mit reinem Wasser in Berührung gelassen wird, so nimmt der Salzgehalt des letzteren zu, der Salzgehalt des Salzwassers nimmt ab, bis zuletzt die Flüssigkeiten, welche durch die Blase getrennt sind, einerlei Mengen Salz und Wasser enthalten.

Füllt man die mit Blase verschlossene Röhre mit anderen Flüssigkeiten an, welche eine von dem reinen Wasser durch einen Gehalt von

Digitized by Google

fremden Substanzen verschiedene Beschaffenheit besitzen und die damit mischbar sind, so geht die Mischung beider wie zwischen Kochsalz und Wasser vor sich. In dieser Weise verhalten sich Salzlösungen aller Art, Galle, Milch, Horn, Blutserum, Zucker-, Gummi-Lösung etc. auf der einen Seite und reines Wasser auf der andern. Die concentrirte Flüssigkeit verliert, die verdünnte gewinnt an salzigen Bestandtheilen.

Füllt man die Röhre mit Wasser und stellt sie in ein Gefäfs mit Alkohol, so empfängt das Wasser Alkohol und der Alkohol wird wasserhaltig.

Man beobachtet unter diesen Umständen, wo zwei ungleichartige Flüssigkeiten, durch eine Membran getrennt, sich mit einander mischen, eine Erscheinung besonderer Art; es zeigt sich nämlich in den meisten Fällen während der Zeit der Mischung eine Aenderung in dem Volum der beiden Flüssigkeiten; die eine nimmt an Volum zu, sie steigt, die andere nimmt in gleichem Grade an Volum ab, sie fällt.

In allen Fällen ist die Volumzunahme der einen Flüssigkeit vollkommen gleich der Volumabnahme der anderen, abgesehen von der Verdichtung oder der Volumabname, welche die Flüssigkeiten beim blofsen Zusammenmischen zeigen (Alkohol und Wasser z. B.), oder durch die Verdunstung erleiden. Auf die Schnelligkeit der Volumänderung und Mischung beider Flüssigkeiten hat die ungleiche Concentration, oder die ungleiche Dichtigkeit derselben einen bestimmten Einfluss, aber die letztere kann nicht als die Ursache dieser Erscheinung angesehen werden. In den meisten Fällen nimmt die dichtere Flüssigkeit an Volum zu, in anderen zeigt sich das Gegentheil.

Wenn die Röhre Salzwasser und das Gefäfs reines Wasser enthält, so nimmt z. B. das Salzwasser (die dichtere Flüssigkeit), an Volum zu, enthält aber die Röhre Wasser und das Gefäfs Alkohol, so nimmt das Wasser (die dichtere Flüssigkeit) an Volum ab.

Was die Mischung beider Flüssigkeiten betrifft, so hat hieran die Blase einen bestimmten Antheil, insofern sie Poren hat, durch welche die beiden Flüssigkeiten mit einander sich in Berührung befinden.

In Beziehung auf die Porosität der Blase steht die Schnelligkeit der Mischung beider Flüssigkeiten in geradem Verhältniss zu der Anzahl der Theilchen beider Flüssigkeiten, die in einer gegebenen Zeit mit einander in Berührung kommen, sie ist abhängig von der Oberfläche beider Flüssigkeiten (der Gröfse der Membran) und dem specifischen Gewichte der Flüssigkeiten.

Der Einfluss der Oberfläche auf die Zeit der Mischung bedarf keiner besonderen Erläuterung, der des ungleichen specifischen Gewichtes wird durch die folgenden Versuche einleuchtend werden.

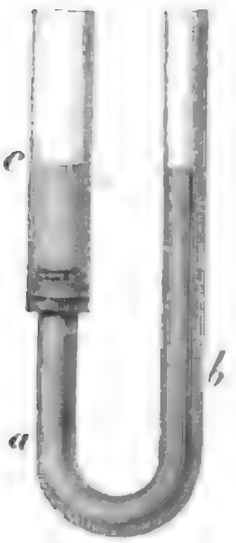
Füllt man die Röhre *a b*, Fig. 75., welche an dem einen Ende mit Blase verschlossen, an dem anderen offen ist, mit blaugefärbtem [1]) Salzwasser an und gieſst in die Röhre *c* etwas reines Wasser, so sieht man nach kurzer Zeit unterhalb der Blase eine Schicht farbloser oder kaum gefärbter Flüssigkeit schwimmen, die sich stundenlang an diesem Orte erhält.

---

[1]) Hierzu dient am besten eine Auflösung von Indigo in verdünnter Schwefelsäure, die man mit Bleiessig so lange versetzt hat, als sich noch indigschwefelsaures und schwefelsaures Bleioxyd niederschlägt, von dem Niederschlage abfiltrirt und sodann bis zur Trockne im Wasserbade abdampft. Eine Spur des blauen Rückstandes reicht hin, um grofse Mengen Wasser blau zu färben.

Digitized by Google

Fig. 75.



Wird die gekrümmte Röhre *a* mit farblosem Salzwasser angefüllt und in die Aufsatzröhre *c* mit Indigotinctur blaugefärbtes reines Wasser gegossen, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Röhre *c* oberhalb der Blase, gleichfalls eine farblose oder kaum gefärbte Schicht Flüssigkeit.

Es geht hieraus hervor, dass durch die Substanz der Blase ein Austausch beider Flüssigkeiten vor sich geht; es tritt ungefärbtes reines Wasser aus der Röhre *c* zum Salzwasser in der Röhre *a b*, oder farbloses Salzwasser aus der Röhre *a b* zu dem gefärbten reinen Wasser in der Röhre *c*.

Es ist klar, dass das Salzwasser in der Röhre *a b*, welches sich in Berührung mit der Blase befindet, durch Aufnahme von Wasser aus der Röhre *c* verdünnt wird, aber dieses verdünnte Salzwasser ist specifisch leichter, als das concentrirte, welches sich abwärts befindet, es wird an dessen Oberfläche schwimmend erhalten.

Das Wasser in der Röhre *c*, dem sich Salzwasser aus der Röhre *a b* beimischt, wird damit specifisch schwerer, als das reine Wasser, es bedeckt die dem Wasser zugekehrte Seite der Blase.

Es folgt hieraus von selbst, dass von dem Augenblick an, wo sich diese beiden Schichten oberhalb und unterhalb der Blase gebildet haben, weder concentrirtes Salzwasser, noch reines Wasser fernerhin mit der Blase in Berührung sich befinden.

Von der Blase abwärts in der Röhre *a b* sind Schichten Flüssigkeit, welche mehr Salz, von der Blase aufwärts in der Röhre *c* Schichten, welche mehr Wasser enthalten.

Im Anfang dieses Versuches beobachtet man, dass das Volum des reinen Wassers und Salzwassers sich in beiden Röhren ändert; die Flüssigkeit in dem Schenkel *b* nimmt um 1—2 Linien zu, aber sobald sich die erwähnten Schichten unterhalb und oberhalb der Blase deutlich gebildet haben, so ist ein ferneres Steigen kaum bemerklich, obwohl die Mischung beider Flüssigkeiten fortdauert, das Wasser in *c* wird immer salzhaltiger, das Salzwasser in *a b* verliert an Salz.

Wenn man den Platz, den die beiden Flüssigkeiten in diesem Apparate einnehmen, umkehrt, oder was einfacher ist, wenn man eine etwa 1 Centimeter weite Röhre mit Blase verbindet, mit Salzwasser füllt, nnd in ein Gefäfs mit reinem Wasser eintauchen lässt und der Röhre mit Salzwasser eine etwa um 45° geneigte Stellung giebt, so beobachtet man (besonders deutlich, wenn beide Flüssigkeiten aufgeschlämmte feine Indigotheilchen enthalten), in beiden Flüssigkeiten eine beständige Bewegung; man sieht in der Röhre (Figur 76. *a*.) einen Strom Flüssigkeit von der Blase aus in der Richtung des Pfeils sich erheben und auf der anderen Seite wie-

Fig. 76. *a*.

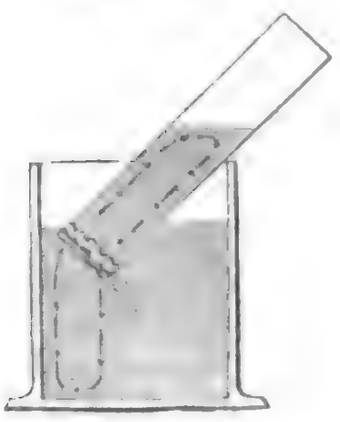
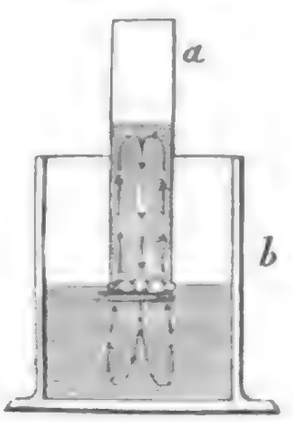


Fig. 76. *b*.



Digitized by Google

der abwärts fliefsen, eine ähnliche rotirende Bewegung ist in dem Gefäfse mit Wasser wahrnehmbar.

Ist die mit Salzwasser gefüllte Röhre etwa 2 Centimeter weit und stellt man sie senkrecht in das Gefäfs mit Wasser, so geht die Bewegung von der Mitte aus, in beiden beobachtet man Strömungen, die einander entgegengesetzt sind (Fig. 76. *b*.).

Diese Strömungen bedürfen kaum einer Erklärung. Zu dem Salzwasser in der Röhre tritt durch die Blase reines Wasser, es entsteht am Boden eine Mischung, welche weniger Salz enthält und specifisch leichter ist, als das concentrirtere Salzwasser; diese specifisch leichtere Mischung steigt in die Höhe und es tritt concentrirteres Salzwasser an ihren Platz.

Auf der anderen Seite empfängt das reine Wasser von der Blase aus Salz, und wird dadurch specifisch schwerer, indem es zu Boden fällt kommt ein salzärmeres Wasser mit der Blase wieder in Berührung. So lange die eben erwähnte Bewegung deutlich wahrgenommen wird, beobachtet man einefortdauernde Volumzunahme des Salzwassers, oder eine Volumabnahme des reinen Wassers; mit dem Aufhören der Bewegung hat das Steigen eine Grenze, und wenn dies aufhört, so findet man, dass die beiden Flüssigkeiten in ihrem specifischen Gewichte, oder ihrem Salzgehalte kaum eine Verschiedenheit darbieten,

Wenn die beiden die Blase berührenden Flüssigkeitschichten keine merkliche Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung haben (wie dies sehr rasch entritt in dem Versuche, Fig. 75., wo der Salzgehalt der Flüssigkeit, welche die Poren der Blase erfüllt, kaum abweichen *kann* von dem der nächsten Flüssigkeitsschicht), so findet die Mischung beider Flüssigkeiten Statt, aber ohne weiter fortschreitende Volumänderung. Wenn aber ein Wechsel des Ortes der auf beiden Seiten der Blase entstehenden Mischungen in Folge des ungleichen specifischen Gewichtes stattfinden kann, und eine dauernde Verschiedenheit der Flüssigkeitsschichten auf beiden Seiten der Blase gegeben ist, so lange z. B. wie bei dem Salzwasser die eine Seite der Blase mit einer concentrirten, die andere mit einer verdünnteren Flüssigkeit sich in Berührung befindet, so dauert die Volumänderung beider Flüssigkeiten, die Volumzunahme der einen und die Volumabnahme der andern, fort.

Wie aus diesen Versuchen erhellt, hängt die Volumänderung von einem Unterschiede in der Beschaffenheit der beiden durch die Blase in Verbindung stehenden Flüssigkeiten ab, und es steht die Dauer der Volumänderung mit der Dauer dieser Differenz in geradem Verhältniss. Je gröfser die Verschiedenheit in der Beschaffenheit oder Zusammensetzung beider Flüssigkeiten ist und je rascher sich durch den Wechsel der die Blase berührenden Flüssigkeitsschichten die Differenz erneuert, um so rascher nimmt die eine Flüssigkeit an Volumen zu und die andere ab.

Der folgende Apparat ist sehr bequem, um die in Folge ihrer Mischung eintretende Volumänderung zweier durch eine Membran getrennter Flüssigkeiten zu messen.

Die Röhren *a*, *b* (Fig. 77.) sind von einerlei Weite (von demselben Röhrenstück genommen). Die Röhre *a* ist mit Blase verschlossen, sie wird mit der Flüssigkeit, deren Steighöhe bestimmt werden soll, bis zu einer beliebigen Höhe angefüllt, und ist in die Röhre *c*, welche destillirtes Wasser enthält, mittelst eines gut schliefsenden Korkes mit

Digitized by Google

Ausschluss aller Luftbläschen eingesetzt. Bei *d* liegt ein kleines Bleischrotkorn, welches ventilartig die Oeffnung der Capillarröhre schliefst.

Fig. 77.

In die Röhre *b* giefst man reines Wasser und zwar, um das Gewicht des Schrotkorns im Gleichgewicht zu halten, etwas mehr Wasser, als zur Herstellung des Niveau's in beiden Röhren *a* und *b* nöthig ist.

Die Flüssigkeit in *a* nimmt an Volum zu und es kann die Steighöhe durch eine beliebige Eintheilung in gleiche Volumtheile abgelesen werden, in *b* nimmt das Niveau des Wassers in gleichem Verhältniss ab. Wenn man die Flüssigkeit in *b* durch Nachgiefsen von frischem Wasser auf dem ursprünglichen Standpunkte erhält, und das aus einem Tropfglas nachzugiefsende Wasser durch den Gewichtsverlust des Tropfglases wiegt, so kennt man das Gewicht und gleichzeitig das Volumen des Wassers, welches aus der Röhre *c* in die Röhre *a* getreten ist. Dieser Apparat ist natürlich einer Menge Abänderungen und Verbesserungen fähig; ich habe denselben benutzt, um das Verhalten des Salzwassers zu reinem Wasser unter diesen Umständen zu prüfen. Es stellte sich unter Anderem heraus, dass wenn die Röhre *a* gesättigte Kochsalzlösung enthielt, ihr Volumen nahe um ½ zunahm, d. h. 200 Vol. Salzwasser wurden zu 300 Vol. Diese Bestimmungen sind übrigens nicht der Zweck der gegenwärtigen Untersuchung, und ich übergehe sie deshalb ganz.

Die folgende Einrichtung (Fig. 78.) wird vielleicht vor der eben beschriebenen für manche Fälle den Vorzug verdienen; sie beruht auf der Beobachtung, dass für die Erscheinung selbst und für das Resultat des Versuches es gleichgültig ist, ob die Röhre mit einer einfachen, doppelt oder dreifach aufeinander gelegten Blase[1]) verschlossen ist. Für die Prüfung des Verhaltens sehr dünner Membranen, welche Flüssigkeiten schon unter einem schwachen Druck durchfiltriren lassen, ist, wie sich von selbst versteht, der Apparat (Fig. 77.) besser geeignet.

Fig. 78.

Für die Erklärung dieser Erscheinung hat man zu unterscheiden:

1) die Mischung der ungleichartigen Flüssigkeiten,
2) die Volumänderung derselben.

Was die Mischung zweier Flüssigkeiten von ungleicher Natur und Beschaffenheit betrifft, so ist diese stets abhängig von einer chemischen Anziehung. In einer Mischung von Alkohol und Wasser, oder von Salzwasser und Wasser befinden sich überall und an allen Orten gleichviel Alkohol- und Wasser- oder gleich-

[1]) Zu diesen Versuchen lassen sich Membranen aller Art benutzen; bei dünneren Membranen (Harnblase vom Kalb und Schwein) gehen die Versuche rascher als bei dicken (Gallenblase und Harnblase vom Ochsen); den Vorzug vor anderen verdient die Oberhaut der Leber vom Ochsen und Kalb.
Die Röhre *c* wird unter Wasser mit Blase zugebunden.

viel Salz- und Wassertheilchen. Wären in der einen die am Boden befindlichen leichteren Alkoholtheilchen am Orte und in der Lage, die sie einnehmen, nicht festgehalten von den umgebenden Wassertheilchen, so würden sie sich ohne Zweifel nach der Oberfläche hin begeben, die Salztheilchen im Salzwasser werden am Sinken gehindert und getragen durch die sie umgebenden leichteren Wassertheilchen.

Ohne eine Anziehung, welche alle Salz- und Alkoholtheilchen zu allen Wassertheilchen oder alle Wassertheilchen zu allen Salz- und Alkoholtheilchen haben müssen, kann eine gleichförmige Mischung nicht gedacht werden. Wäre ein einziges Alkoholtheilchen minder stark angezogen, als die umgebenden Wassertheilchen, so würde sich dieses der Oberfläche zu bewegen, die Salztheilchen würden in Folge ihres gröfseren specifischen Gewichtes allmälig den Boden einnehmen, wenn nicht eine Ursache sie am Steigen oder Sinken hinderte, die hier keine andere seyn kann, als eine anziehende Kraft, welche sie an dem Orte festhält, wo sie sich befinden.

Die Ursache, welche bei unmittelbarer Berührung der kleinsten Theilchen ungleichartiger Materien, oder wenn sie sich in unmessbar kleinen Entfernungen von einander befinden, einen Wechsel in der Lage dieser kleinsten Theilchen oder in ihren Eigenschaften hervorbringt, oder die sich als Widerstand gegen einen solchen Orts- und Eigenschaftswechsel äufsert, bezeichnen wir mit »chemischer Kraft« und in diesem Sinne sind die Mischung zweier ungleichartiger Flüssigkeiten, das einfache Benetzen eines festen Körpers, das Durchdringen und Aufquellen desselben durch eine Flüssigkeit, Effecte, an welchen die chemische Affinität einen bestimmten Antheil hat: und wenn wir gewohnt sind, den Begriff der Verwandtschaft nur auf solche Vorgänge zu beschränken, wo ein Wechsel in den Eigenschaften der ungleichartigen Materien durch unsere Sinne wahrnehmbar ist, wo sich zwei Körper, z. B. Schwefelsäure und Kalk, oder Schwefel und Quecksilber mit einander verbinden, so liegt dies lediglich in der unvollkommenen Auffassung von dem Wesen einer Naturkraft.

Ueberall, wo zwei ungleichartige Körper mit einander in Berührung kommen, äufsert sich die chemische Verwandtschaft, die eine ganz allgemeine Eigenschaft der Materie ist und keineswegs einer besonderen Classe von Atomen, oder einer besonderen Ordnungsweise derselben angehört; aber nicht in allen Fällen wird durch die Berührung eine chemische Verbindung hervorgebracht.

Die chemische Verbindung ist nur einer der Effecte der Affinität, sie tritt dann ein, wenn die anziehende Kraft stärker ist, als alle Widerstände, die sich ihrer Aeufserung entgegensetzen; sind die Kräfte oder die Ursachen, welche die chemische Verbindung hindern, die Wärme, Cohäsionskraft, elektrische Kraft oder wie sie sonst heifsen mögen, überwiegend, so geht die chemische Verbindung nicht vor sich, und es zeigen sich alsdann Wirkungen anderer Art.

Das geschmolzene metallische Silber saugt in einem Tiegel, der mit glühenden Kohlen umgeben ist, in einem Raum, in dem wir kaum freien Sauerstoff voraussetzen, sein zehn- bis zwölffaches Volumen reines Sauerstoffgas auf, das metallische Platin zeigt die nämliche Eigenschaft in einem noch weit höheren Grade; aus der atmosphärischen Luft, aus einem Gasgemenge, in welchem der Sauerstoff nur den fünften Theil ausmacht, verdichtet es bei gewöhnlicher Temperatur an sei-

Digitized by Google

ner Oberfläche eine aufserordentlich grofse Menge Sauerstoffgas (kein Stickgas) und erlangt dadurch Eigenschaften, die ihm sonst nicht zukommen, und wenn Chromoxyd, Porzellanstücke, Asbest in höheren Temperaturen Verbindungen zwischen zwei Gasen, zwischen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, oder Sauerstoff und schwefligsaurem Gas bewirken, welche diese Gase, ohne sich in Berührung mit diesen festen Körpern zu befinden, in derselben Temperatur nicht eingehen, so ist es eben die chemische Kraft dieser festen Körper, der wir diese Wirkung zuschreiben müssen.

Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Wirkung der Affinität und doch wird bis auf den Zusammenhang der Salztheilchen keine einzige chemische Eigenschaft, weder des Lösungsmittels, noch des gelösten Körpers, dadurch verändert.

Das Kochsalz, dessen Krystalle gewöhnlich wasserfrei sind, nimmt bei hohen Kältegraden 38 Proc. Wasser als Krystallwasser auf, nicht, weil hier eine Ursache eintritt, welche die Verwandtschaft der Salz- zu den Wasseratomen erhöht (weil Kälte keine Ursache, sondern Mangel an einer Ursache ist), sondern weil die höhere Temperatur als Widerstand wirkt, der sich ihrer chemischen Verbindung entgegensetzt; die Kraft der Affinität ist auch bei gewöhnlicher Temperatur in gleicher Stärke vorhanden.

Wir bringen zu der Auflösung eines Salzes in Wasser Alkohol, und sehen, dass sich jetzt das Salz aus der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet, gewiss nur deshalb, weil durch das Hinzukommen einer andern chemischen Kraft die Gröfse der Anziehung zwischen den Salz- und Wassertheilchen geändert ist.

Die Wassertheilchen, welche mit den Salztheilchen verbunden waren, äufsern eine Anziehung zu den Alkoholtheilchen, und da die letzteren keine oder nur eine schwache Verwandtschaft zu den Salztheilchen besitzen, so wird hierdurch die Anziehung der Salztheilchen zu einander verstärkt. Diese Anziehung war vor dem Zusatz des Alkohols in gleicher Stärke da, aber der Widerstand, der sich ihrer Vereinigung zu einem festen Körper entgegensetzte (die chemische Verwandtschaft der Wassertheilchen), war gröfser. Der Alkohol war nicht Ursache der Abscheidung. Die Ursache der Abscheidung des Salzes aus der Flüssigkeit, seine Krystallisation, ist stets die Cohäsionskraft, durch den Alkohol wurde die Ursache hinweggenommen, die sich ihrer Aeufserung entgegensetzte. Aus einer Auflösung des Kochsalzes in Wasser wird das Kochsalz durch Salzsäure, das schwefelsaure Kali wird aus seiner wässerigen Lösung durch Kalilauge so vollkommen gefällt, dass sich kaum Spuren von Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisen lassen.

In diesen Fällen sieht man, dass durch die Aenderung der Beschaffenheit des Wassers, in Folge einer, wie wir sagen, einfachen Mischung mit einem fremden Körper, seine Fähigkeit, sich mit anderen zu verbinden, aufgehoben oder geschwächt wird.

Es ist bekannt, dass die Kraft, mit welcher in einer Auflösung die Theilchen der Flüssigkeit und die des gelösten Körpers einander anziehen, sehr ungleich ist, und in dieser Beziehung ist die Wirkung vieler fester Körper auf Salzlösungen ganz besonders merkwürdig, insofern dadurch dargethan wird, dass dieselbe Molecularkraft, welche die Erscheinungen der Cohäsion, der Benetzung fester Körper durch Flüssig-

keiten bedingt, identisch mit der chemischen Verwandtschaft erscheint, da durch sie chemische Verbindungen zerlegt werden können. Professor Graham hat z. B. zuerst gezeigt, dass die gewöhnliche, durch Säuren von allen löslichen Bestandtheilen befreite, Kohle aus Auflösungen von Bleisalzen, Brechweinstein, Kupferoxydammoniak, Chlorsilber in Ammoniak, Zinkoxyd in Ammoniak, die Metallsalze oder Metalloxyde vollständig hinwegnimmt, während andere, wie Kochsalzlösung z. B., keine Veränderung in ihrem Salzgehalt erfahren; in einer bleichenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron verliert sich durch bloſses Schütteln mit Kohle das Bleichvermögen gänzlich, das Jod kann damit aus einer Lösung in Jodkalium vollkommen hinweggenommen werden. Die Wirkung des feinzertheilten Platins, des Silbers auf Wasserstoffhyperoxyd, die der Kohle auf gelöste organische Substanzen, Farbstoffe etc. kennt Jedermann, und in ihrer Wirkung gleicht der letzteren frisch niedergeschlagenes Schwefelblei, Schwefelkupfer, Thonerdehydrat. Eine Menge organischer Substanzen, wie Holzfaser und andere, üben auf gelöste Substanzen, auf Thonerdesalze, Zinnsalze, Farbstoffe eine der Kohle gleiche Wirkung aus; man weiſs, dass gerade auf dieser Eigenschaft die Anwendung der Beizmittel in der Färberei und das Färben selbst beruht. Das Anhaften des festen Farbstoffs an dem Zeuge, welches damit gefärbt ist, ist die Wirkung einer so schwachen chemischen Verwandtschaft, dass man kaum geneigt ist, diese Molecularaction mit diesem Namen zu bezeichnen. Von einem Lappen mit Indigo gefärbtem Wollenzeuge löst sich beim bloſsen anhaltenden Klopfen mit einem hölzernen Hammer der Indigo vollkommen ab, so dass die weiſse Wolle bleibt.

Die Oberfläche des festen Körpers übt, wie diese Thatsachen beweisen auf die Molecüle, die sich damit in Berührung befinden, eine sehr ungleiche Anziehung aus.

Die Untersuchungen über die Capillarität haben ergeben, dass bei einer und derselben Flüssigkeit, beim Wasser z. B., die Substanz des festen Körpers keinen Einfluss auf die Höhe hat, bis zu welcher die Flüssigkeit sich an demselben erhebt; an Scheiben von Buchsbaum, Thonschiefer, Glas ist die Erhebung der Oberfläche vom Wasser mit der an einer Messingscheibe vollkommen übereinstimmend (Hagen), und bei anderen Flüssigkeiten, deren Molecüle vollkommen gleichartig sind, dürfte dasselbe Gesetz in der Theorie angenommen werden, aber bei solchen Flüssigkeiten, welche fremde Substanzen in Lösung enthalten, muss gerade durch die Gegenwart dieser Körper eine Aenderung in der Capillaranziehung eintreten, weil durch sie die Cohäsion der Flüssigkeit geändert wird, und mehr noch vielleicht, weil die Flüssigkeit aufhört, gleichartig zu seyn, wenn die anziehende Wand zu den Theilchen des gelösten Körpers eine andere Anziehung hat, als zu den Theilchen der Flüssigkeit, in denen er gelöst ist.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die Mischung zweier Flüssigkeiten die Wirkung einer chemischen Anziehung ist; wie wäre es sonst möglich, dass chemische Verbindungen, wie die Lösung eines Salzes in Wasser, dadurch zersetzt, dass eine chemische Anziehung dadurch aufgehoben werden könnte?

Zwei Flüssigkeiten von ungleicher chemischer Beschaffenheit, welche mit einander mischbar sind, und die also eine chemische Anziehung zu einander haben, mischen sich in allen Punkten, wo sie sich berühren; durch Bewegung, Umschütteln wird die Anzahl der Berüh-

Digitized by Google

rungspunkte in einer gegebenen Zeit vergröfsert, und die Herstellung einer gleichförmigen Mischung beschleunigt.

Sind diese Flüssigkeiten von gleichem oder besser von ungleichem specifischen Gewichte, so lassen sich beide mit einiger Vorsicht übereinander schichten; dies ist der Zeit nach der für die Mischung ungünstigste Fall, indem verhältnissmäfsig nur kleine Oberflächen mit einander in Berührung kommen, aber an allen Stellen, wo dies geschieht, lässt sich in kurzer Zeit zwischen beiden keine Grenze mehr unterscheiden.

In einem cylindrischen Gefäfse, welches Salzwasser enthält, sind die Salztheilchen an der Oberfläche desselben angezogen und getragen durch Wassertheilchen, die sich an den Seiten und von der Oberfläche abwärts befinden. Von der Oberfläche aufwärts fehlen die anziehenden Wassertheilchen.

Es ist nun klar, dass, wenn die Oberfläche mit reinem Wasser in Berührung gebracht wird, zu den vorhandenen Anziehungen eine neue kommt, die in entgegengesetzter Richtung wirkt, die Anziehung der aufschwimmenden Wassertheilchen zu den Salztheilchen des Salzwassers und umgekehrt (die der Salztheilchen zu den sie berührenden Wassertheilchen).

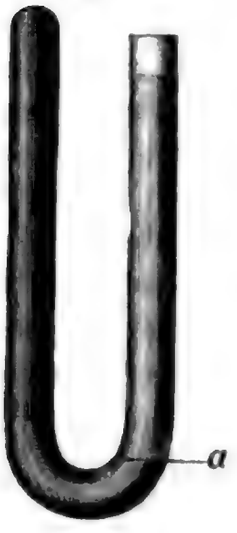
Da nun die Kraft, womit die Salz- und Wassertheilchen sich anziehen, nach allen Seiten hin vollkommen gleich ist, da also die Salztheilchen die Wassertheilchen des Salzwassers nicht stärker anziehen, als sie von den Wassertheilchen des reinen Wassers angezogen werden, welche mit den Salztheilchen (des Salzwasser) in Berührung kommen, so folgt daraus von selbst eine Ausgleichung der vorhandenen Anziehungen; es entsteht eine Theilung der Salztheilchen in die sie berührenden Wassertheilchen, und umgekehrt, der Wassertheilchen in die sie berührenden Salztheilchen.

An der Stelle, wo sich reines Wasser und Salzwasser berühren, entsteht in dieser Weise eine gleichförmige Mischung von Salzwasser und reinem Wasser, welche nach oben hin mit reinem Wasser, nach abwärts mit Salzwasser sich in Berührung befindet.

Zwischen diesen drei Schichten, wovon die obere kein Salz, die untere weniger Wasser enthält, tritt eine neue Theilung ein, die salzhaltigere giebt Salz ab, das salzfreie Wasser empfängt Salz, und so vertheilen sich allmälig Salz und Wasser gleichförmig durch die ganze Flüssigkeit.

Füllt man den einen Schenkel der Röhre (Fig. 79) bis *a* mit blaugefärbtem Salzwasser und den anderen mit reinem Wasser an, so ist nach einer Anzahl von Tagen das farblose Wasser blaugefärbt und der Salzgehalt in beiden Schenkeln gleich. Es ist Seite 925 erwähnt worden, dass in einer Röhre, welche mit einer Blase verschlossen, mit verdünntem Salzwasser angefüllt und der Luftverdunstung ausgesetzt wird, das Salz aufserhalb der Blase sich nicht eher in Krystallen absetzt, als bis die ganze Flüssigkeit in der Röhre das Maximum der Sättigung erreicht hat. An der Aufsenseite der Blase verdunstet das Wasser, aber es setzt sich kein Salz ab, so lange nach innen hin sich noch Flüssigkeit befindet, welche noch Salz auflösen kann, und es verbreiten sich in dieser Weise die schwereren Salztheilchen

Fig. 79.



Digitized by Google

nach innen aufwärts durch die ganze Flüssigkeit, oder wenn man will, die Wassertheilchen, welche noch Salz aufzulösen vermögen, abwärts bis zur äufseren Oberfläche der Blase hin.

Die Verbreitung des Salzes im Wasser geschieht in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Schmiedeeisens in Stahl und Roheisen. Stangen von weichem Eisen werden bekanntlich zwischen Kohlenschichten glühend erhalten, wodurch die Oberfläche des Eisens, welche die Kohle berührt, Kohlenstoff aufnimmt und in Kohleneisen übergeht; die unter dieser Oberfläche liegende Schicht von reinem Eisen, deren Verwandtschaft zum Kohlenstoff ganz dieselbe ist, empfängt Kohlenstoff von der über ihr befindlichen, und giebt Kohlenstoff an die nächste Schicht abwärts ab. Dieser Process lange genug fortgesetzt, hat nur dann eine Grenze, wenn alle einzelnen Schichten einerlei Mengen Kohlenstoff enthalten, d. h. damit gesättigt sind. Ein Stück glühendes Schmiedeeisen wird, mit Roheisen (Kohleneisen) einige Augenblicke in Berührung, an den Berührungsstellen augenblicklich in Stahl verwandelt. Die Mischung von Flüssigkeiten beruht auf derselben Ursache, und wir können uns denken, dass die Verbreitung derselben gegenseitig ist, eben weil ihre Theilchen nach allen Richtungen hin beweglich sind, dass sich also sowohl Salztheilchen den Wassertheilchen, als Wassertheilchen den Salzwassertheilchen in Folge ihrer Anziehung zu einander bewegen.

Aus einer Auflösung von Kupfervitriol in wässerigem Ammoniak, auf welche man in einem hohen Glascylinder eine Schicht Alkohol giefst, scheidet sich allmälig, wenn die Bildung einer zusammenhängenden Kruste, welche die Berührung beider Flüssigkeiten hindert, vermieden wird, alles schwefelsaure Kupferoxydammoniak ab, die lasurblaue Auflösung wird farblos, indem sich durch die Verbreitung des Alkohols in derselben eine Mischung bildet, in welcher das Salz nicht löslich ist.

Die Schnelligkeit der Mischung zweier Flüssigkeiten hängt ab von dem Grade ihrer chemischen Anziehung, und es hat hierauf die ungleiche Beweglichkeit der Theilchen der einen oder anderen Flüssigkeit einen fördernden oder hindernden Einfluss.

Wenn die eine Flüssigkeit schwerer als die andere, und von zäher, schleimiger Beschaffenheit ist, so dauert es weit länger, bis die Bestandtheile der schwereren oder zäheren Flüssigkeit von dem Boden aus nach der Oberfläche hin gelangen, und es ist in diesem Falle das specifische Gewicht oder die geringere Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen ein Hinderniss der Mischung.

Wird die schwerere oder zähere Flüssigkeit hingegen oberhalb der leichteren gebracht, so mischen sich beide mit Schnelligkeit; an den Stellen, wo sich beide berühren, entsteht eine Mischung, welche, da sie schwerer ist, sich dem Boden zu bewegt, wodurch die schwerere Flüssigkeit oberhalb mit immer neuen Flüssigkeitsoberflächen in Berührung kommt.

Ganz dieselbe Erscheinung kennen wir in der Auflösung. Ein Stück Zucker in einem engen Glase mit Wasser übergossen, löst sich sehr langsam darin auf, während dasselbe Stück an die Oberfläche gebracht, mit der gröfsten Schnelligkeit verschwindet. In dem ersten Falle bildet sich um die Zuckertheilchen eine syrupdicke, schwerflüssige Lösung, welche die noch nicht gelösten lange Zeit vor der Berührung des Wassers schützt, im andern bildet sich an der Oberfläche sogleich eine Lösung, die in Streifen sich dem Boden zu bewegt, und

Digitized by Google

allmälig verschwindet, während durch den Platzwechsel dieser Lösung in dem Zuckerstück immer neue Wassertheilchen mit den Zuckertheilchen in Berührung kommen, welche ihr Lösungsvermögen äufsern können.

Wenn die Häute und Membranen aus einem zusammenhängenden Systeme von hohlen, sehr engen Röhren bestehen, so ist einleuchtend, dass, wenn zwei ungleichartige, mit einander mischbare Flüssigkeiten durch ein solches Gewebe von einander getrennt sind, sich die Poren derselben mit jeder der beiden Flüssigkeiten anfüllen werden. An allen Punkten, wo beide Flüssigkeiten in der Haut mit einander in Berührung kommen, findet eine Mischung Statt, die sich nach beiden Seiten hin gleichförmig fortsetzt.

Befindet sich auf der einen Seite der Blase Salzwasser, und auf der anderen reines Wasser, so wird in der Mitte oder an irgend einer Stelle in der Blase ein verdünntes Salzwasser entstehen, welches auf der einen Seite, an der sich das reine Wasser befindet, Salz an dieses Wasser abgiebt, während das concentrirte Salzwasser auf der anderen sich mit dem verdünnteren Salzwasser in der Blase mischt.

An dieser Mischung hat die Substanz der Blase keinen Antheil; eben weil durch sie selbst kein Wechsel in der Lage des Ortes, an dem sich die Salz- und Wassertheilchen befinden, bedingt wird, denn dies ist die Wirkung der chemischen Verwandtschaft, welche zwischen den Salz- und Wassertheilchen thätig ist.

Da nun die Schnelligkeit der Mischung zweier Flüssigkeiten in geradem Verhältniss zu der Oberfläche steht, die in einer gegebenen Zeit mit einander in Berührung kommen, und die durch eine Blase getrennten Flüssigkeiten nur durch die Poren derselben mit einander sich berühren können, und die Anzahl der Berührungspunkte durch die nicht porösen Theile der Blase verkleinert ist, so folgt hieraus, dass, von allen anderen Wirkungen abgesehen, die Zeit der Mischung zweier Flüssigkeiten durch eine Blase verlangsamt werden muss. Ohne die Blase würde die Mischung in ganz gleicher Weise vor sich gehen.

Wenn das schwerere Salzwasser sich unterhalb, das leichtere Wasser sich oberhalb der Blase befindet, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten langsamer, als ohne die Blase.

Da nun aber eine Blase, insofern durch ihre Poren der hydrostatische Druck nicht fortgepflanzt wird, es gestattet, eine schwerere Flüssigkeit oberhalb einer leichtern zu bringen und an diesem Orte zu erhalten, so wirkt dieser Umstand als ein Beförderungsmittel der Mischung, dessen letzter Grund nicht die Blase, sondern das ungleiche specifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Die Blase ist ein Mittel, um die Wirkung des specifischen Gewichtes auf die Mischung eintreten zu machen. Mit dem Vorhergehenden scheint mir der Antheil, den die Blase an der Mischung zweier, durch dieselbe getrennter ungleichartiger Flüssigkeiten nimmt, hinlänglich erledigt zu seyn.

Was die Volumänderung der beiden Flüssigkeiten betrifft, die sich durch die Blase mischen, so muss in Betracht gezogen werden, dass die Benetzung, das Aufsaugungsvermögen eines festen, oder das Befeuchtungsvermögen eines flüssigen Körpers die Wirkung einer chemischen Anziehung ist.

Flüssigkeiten von verschiedener Natur oder von einer ungleichen chemischen Beschaffenheit werden von festen Körpern ungleich stark angezogen, und üben einen ungleichen Grad von Anziehung gegen

Digitized by Google

diese aus, und wenn wir in einem Systeme von Capillarröhren, die bis zu einer gewissen Höhe mit einer Flüssigkeit angefüllt sind, die chemische Natur der Flüssigkeit ändern, so ändern wir damit den Stand der Flüssigkeit. In einer mit Wasser gesättigten Thiersubstanz ist das Wasser am Ausfliefsen gehindert durch die gegenseitige Anziehung und durch die Capillarität; wenn aber die Anziehung der organischen Gefäfswände zum Wasser durch die Mischung dieses Wassers mit Alkohol oder durch Aufnahme von Salz vermindert wird, so fliefst ein Theil des Wassers aus. Hierzu kommt, dass das Wasser, welches von einer Thiersubstanz aufgesaugt wird, bei seinem Eintreten in die Capillarröhrchen, in Folge seiner Anziehung zu denselben, einen gewissen Druck ausübt, durch welchen die Gefäfse angeschwellt und erweitert werden; diese Flüssigkeitstheilchen unterliegen einem Gegendrucke von Seiten der elastischen Gefäfswand, durch welchen, wenn die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen durch eine neu hinzukommende Ursache vermindert wird, die Menge der ausfliefsenden Mischung sich vergröfsert.

Die anziehenden organischen Gefäfswände verhalten sich zu dem Wasser, wie ein Salz, welches in einer wässerigen Flüssigkeit gelöst ist; durch Zusatz von Alkohol oder einer anderen Flüssigkeit trennt sich das Wasser mehr oder weniger vollkommen von der Gefäfswand, oder die Gefäfswand vom Wasser.

Besäfse die Thiersubstanz zu der neu entstehenden Mischung ebenso viel Anziehung wie zu dem Wasser allein, so würde sich das Volum der Flüssigkeiten nicht ändern; die Mischung würde erfolgen, aber es würde scheinbar kein Wasser ausfliefsen.

Eine mit Wasser gesättigte Blase, die wir mit Alkohol in Berührung bringen, schrumpft zusammen, es trennt sich ein Theil des Wassers von der Thiersubstanz, stets aber bleibt eine gewisse, seiner Anziehung zur Blase und zum Alkohol entsprechende Menge Wasser in der Blase zurück, ganz so wie die Lösungen vieler Salze, welche eine starke Anziehung zum Wasser haben (metaphosphorsaures und saures phosphorsaures Natron) und im Alkohol unlöslich sind, durch Zusatz von Alkohol in zwei flüssige Schichten getrennt werden, wovon die eine schwerere eine concentrirtere (schwach alkoholhaltige) Lösung des Salzes im Wasser, die andere leichtere eine alkoholreiche wässerige Flüssigkeit ist. Der Alkohol und das Salz theilen sich in das Wasser der Auflösung.

Wenn wir einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Aceton eine gewisse Menge trockener Stücke von Chlorcalcium zusetzen, so zerfliefsen die ersten zugesetzten Mengen desselben, sie lösen sich in der Mischung vollkommen auf. Wenn aber der Zusatz des Chlorcalciums vermehrt wird, so tritt bald eine Trennung ein, es entstehen zwei Schichten, von denen die obere wasserhaltiges Aceton, die untere eine acetonhaltige wässerige Lösung von Chlorcalcium ist. Setzt man noch gröfsere Mengen von Chlorcalcium zu, so wird dem aufschwimmenden Aceton Wasser entzogen, und bei einer angemessenen Menge Chlorcalcium behält das Aceton kein Wasser mehr zurück.

Wenn wir uns denken, dass von den im Anfang entstehenden zwei Schichten (von denen die eine wasserhaltiges Aceton, die andere eine wässerige Lösung von Chlorcalcium ist) die eine, und zwar die Chlorcalciumschicht, mit stets sich erneuernder trockener Luft in Berührung sey, so wird das Wasser dieser Chlorcalciumlösung verdun-

Digitized by Google

sten, sie wird durch den Wasserverlust concentrirter werden und in Folge dieser gröfseren Concentration eine neue Menge Wasser aus dem wasserhaltigen Aceton aufzunehmen vermögen, und dies würde so lange dauern, bis das Aceton kein Wasser mehr enthält.

Wenn wir uns an die Stelle des Chlorcalciums eine thierische Blase und an die der Mischung von Aceton und Wasser wasserhaltigen Alkohol denken, so haben wir hierin das schönste Beispiel der ungleichen Anziehung, welche die Thiersubstanz auf die beiden gemengten Flüssigkeiten ausübt.

Es ist bekannt aus Sömmering's Versuchen, dass Weingeist von einer gewissen Stärke in eine Blase eingeschlossen und der Luftverdunstung ausgesetzt, blofs Wasser verliert, und dass zuletzt wasserfreier oder nahe wasserfreier Alkohol in der Blase zurückbleibt. Bei Anwendung von starkem Weingeist bleibt die Blase an ihrer Aufsenseite trocken, bei sehr wässerigen fühlt sie sich feucht an und es verdunstet mit dem Wasser auch Alkohol; durch die ungleiche chemische Anziehung der Blase zum Wasser und zum Alkohol tritt hier offenbar eine vollkommene Scheidung ein. Das Wasser der Mischung wird aufgesaugt, es verdunstet an der äufseren Fläche der Blase, der Alkohol bleibt in der Blase zurück. Bis jetzt kennt man keinen Körper, der die Blase in dieser Wirkung zu ersetzen vermöchte, in der That muss auch die Verwandtschaft der leimgebenden Gebilde zum Wasser die aller anderen Thiersubstanzen übertreffen, da ein Unterschied von wenigen Temperaturgraden schon hinreicht, um eine völlige Auflösung derselben zu Leim zu bewirken.

Alle diejenigen Naturforscher, welche den Erscheinungen der sog. Endosmose ihre Aufmerksamkeit zugewendet und eine Erklärung derselben versucht haben, stimmen darin mit einander überein, dass eine Bedingung der Volumänderung zweier Flüssigkeiten, welche, durch eine Blase getrennt, sich mit einander mischen, in der Blase gesucht werden muss.

Magnus nimmt an: »dass die Theile einer jeden Auflösung, z. B. »eines Salzes in Wasser, mit mehr Kraft an einander hängen, als die »der auflösenden Flüssigkeit, z. B. die des Wassers; es würde daher die »Auflösung schwerer flüssig seyn und schwieriger durch sehr enge Oeff»nungen hindurchdringen, als Wasser, vorausgesetzt, dass die Wände »der Oeffnungen sich gegen beide ganz gleich verhalten, und hieraus »würde folgen, dass je concentrirter eine Auflösung ist, desto schwieri»ger würde sie durch dieselben Oeffnungen hindurchdringen.«

»Versuchen wir nun,« fährt Magnus fort, »mit Hülfe dieser An»nahmen [welche für viele Salzlösungen, wie aus S. 921 erhellt, voll»kommen richtig und beweisbar sind, obwohl sich nach den Versuchen »von Poiseulle eine Menge Ausnahmen finden[1])] die Erscheinungen »der Endosmose zu erklären.

»In die Poren der Blase wird sowohl die Salzlösung als auch das »Wasser eindringen, und es wird sowohl die Salzlösung aus den Poren »zum Wasser treten, wegen der Anziehung beider für einander, als auch »das Wasser zur Salzlösung und zwar so lange, bis eine völlige Aus»gleichung eingetreten ist. Da ferner die Kraft, welche das Wasser »zur Salzlösung zieht, ganz dieselbe ist wie die, welche die Salzauflösung

[1]) Annal. de chim. et de phys. 3 sér. tom. XXI. p. 84 u. f.

Digitized by

»zum Wasser zieht, so würde ebenso viel Wasser als Salzauflösung durch »die Blase gehen, wenn beide Flüssigkeiten gleich leicht durch die Poren »dringen könnten. Da dies aber nicht der Fall ist, so ist auch verschie»dene Kraft nöthig, um beide Flüssigkeiten durch die Poren zu bringen. »oder es werden bei gleicher Kraft ungleiche Mengen von beiden in »derselben Zeit hindurchgehen; es wird daher von der, welche leichter »hindurchgehen kann, nämlich vom Wasser, mehr zur Salzlösung treten »als von dieser zum Wasser; und folglich werden sich die Niveau's bei»der Flüssigkeiten verändern, wenn keine andere Kraft diese Verände»rung hindert.« [1]).

Nach der obigen Ansicht befinden sich Salzwasser und Wassertheile in den Poren der Blase in einem Zustande der Bewegung, und es wird als die bewegende Kraft die chemische Anziehung bezeichnet, welche die Theile der Salzlösung zu den Wassertheilen des reinen Wassers und umgekehrt die Salztheile zu den Wassertheilen besitzen. Die ungleiche Geschwindigkeit, welche macht, dass in einer gegebenen Zeit mehr Wasser zu der Salzlösung überströmt, als Salzwasser (oder Salztheile) zu dem reinen Wasser, wird, nach Magnus, durch den ungleichen Widerstand bedingt, den die Substanz der Blase dem Durchgange oder Durchfliefsen der Salzlösung entgegensetzt.

So eng nun auch die Röhre seyn mag, in welcher durch eine äufsere Kraft Molecüle in Bewegung gesetzt werden, so kann immer vorausgesetzt werden, dass der Theil derselben, welcher die Röhrenwand unmittelbar berührt, entweder nicht in Bewegung sich befindet, oder dass er nur eine geringe Geschwindigkeit besitzt, und es muss die Ausflussgeschwindigkeit eine Function der Cohäsion, jedenfalls unabhängig von der Röhrenwand seyn.

Wenn nun das Ausfliefsen des Wassers auf der einen Seite der Blase durch die Anziehung der Salztheilchen zum Wasser, das Ausfliefsen des Salzwassers auf der andern Seite durch die Anziehung der Wassertheilchen zu den Salztheilchen hervorgebracht wird, so bleibt es unerklärlich, wie sich Salzwasser und Wasser in einer und derselben Röhre mit ungleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung bewegen können, zwei Flüssigkeiten, von denen vorausgesetzt wird, dass sie eine Anziehung zu einander haben, d. h. mischbar mit einander sind. Diese Anziehung muss in der Röhre in gleicher Weise sich geltend machen, wie aufserhalb, und man sollte demnach denken, dass, wenn beide Flüssigkeiten sich gemischt haben, die Mischung nur nach einer Seite hin mit einer mittleren Geschwindigkeit sich bewegen könnte.

Angenommen, es entstehe in den offenen Mündungen der Poren oder Röhren der Blase oder in irgend einem Theile derselben eine Mischung, so ist schwer einzusehen, warum nicht von der einen Seite Salztheile zu dem Wasser, oder Wassertheile zu den Salztheilchen in der Blase treten, da ja die beiderseitige Anziehung als gleich betrachtet werden muss. Die chemische Verwandtschaft erklärt das Ausfliefsen nicht.

Setzt man voraus, dass in gewissen Poren nur Salzwasser, in anderen nur reines Wasser sich bewege, so dürfte die Erscheinung nicht eintreten, wenn alle Poren mit Wasser oder Salzwasser gefüllt waren, oder wenn die Röhre mit einer doppelten, drei- oder vierfachen Blase über-

[1]) Pogg. Ann. X. p. 164.

Digitized by Google

bunden wurde; aber die Eigenschaften der Blase zeigen sich an den feinsten sowie an den dicksten Membranen, und eine drei- oder vierfache Lage macht im letzten Resultate keinen Unterschied [1]).

Welchen Einfluss die Natur der Scheidewand oder ihre Anziehung zu den sie berührenden Flüssigkeiten auf diese Erscheinung hat, ergiebt sich durch die Vergleichung der Wirkung einer thierischen Membran und einer dünnen Caoutschukhaut.

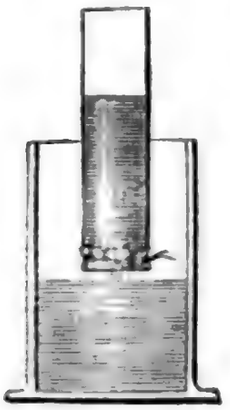
In einer Röhre, welche mit Blase verschlossen und mit Alkohol gefüllt mit reinem Wasser in Berührung gebracht wird, vergröfsert sich das Volum des Alkohols, es tritt mehr Wasser zum Alkohol als Alkohol zum Wasser.

Verschliefst man dieselbe Röhre mit einer dünnen Caoutschukhaut, ohne in der Einrichtung des Apparates irgend etwas zu ändern, so nimmt jetzt das Volum des Alkohols ab und das des Wassers vergröfsert sich.

Alle Verhältnisse der Mischung beider Flüssigkeiten sind dieselben geblieben, nur die trennende Wand macht den Unterschied.

Wenn man eine mit Blase verschlossene Röhre, Fig. 80, mit Salzwasser füllt und in ein Gefäfs mit Wasser stellt, so zwar, dass die Blase und das Wasser nur durch einen Tropfen mit einander in Verbindung stehen, so vergröfsert sich das Volumen des Salzwassers, es steigt in der Röhre in die Höhe, wie wenn die Blase in das Wasser eingetaucht wäre, aber der Tropfen wird immer kleiner, bis nach einer oder zwei Stunden eine völlige Trennung erfolgt, der Tropfen reifst sich von dem Wasser los [2]).

Fig. 80.



Wäre die Ursache der Volumänderung in diesem Versuche der ungleiche Widerstand, den die Blase dem Durchgange der beiden Flüssigkeiten, bei gleicher Anziehung (gleicher Kraft) von beiden Seiten,

---

[1]) Was die Ansicht betrifft, dass bei der Mischung einer Salzlösung mit reinem Wasser, wenn die beiden Flüssigkeiten durch eine Membran von einander getrennt sind, sich nur Salztheile dem reinen Wasser und nur Wassertheile der Salzlosung durch die Poren der Blase zu einander bewegen, so dürften die folgenden Versuche hierüber einigen Aufschluss geben. Der grofseren Genauigkeit halber sind hierbei alle Ermittelungen durch die Waage gemacht worden. Man bediente sich hierzu des Apparates Fig. 76. Die Röhre enthielt 8,67 Grm. gesättigte Kochsalzlosung, worin 2,284 Grm. Salz und 6,38 Grm. Wasser. Nach 24 Stunden hatte dieselbe um 1,79 Grm. an Gewicht zugenommen, der Salzgehalt derselben betrug jetzt 0,941 Grm. Salz; es waren mithin 1,343 Grm. Salz ausgetreten und 3,13 Grm. Wasser eingetreten. Hiernach würden sich 1 At. Salz und 15 At. Wasser neben einander vorbeibewegt haben, was nicht moglich ist, da 1 At. Kochsalz zu seiner Auflösung 18 At. Wasser nöthig hat (10 Thle. Salz 27 Thle. Wasser). Das Gewicht des reinen Wassers in dem Gefäfse betrug 19,26 Grm., das Gewicht des Salzwassers zu dem des reinen Wassers verhielt sich mithin wie 1 : 2,22. In einem andern Versuche, in welchem das Gewicht des Salzwassers in der Rohre sich zu dem des reinen Wassers in dem Gefäfse wie 1 : 7,98 verhielt, hatte die Rohre mit Salzwasser um 0,822 Grm. an Gewicht zugenommen; die Flüssigkeit in dieser Rohre enthielt vor dem Versuch 0,947 Grm., nach 21 Stunden 0,148 Grm. Salz, es waren mithin eingetreten 1,621 Grm. Wasser, ausgetreten 0,799 Grm. Salz; auf 1 At. Salz, welches aus der Rohre mit Salzwasser in das Gefäls mit reinem Wasser überging, traten aus diesem zum Salzwasser etwas über 13 At. Wasser (auf 58,6 Gewichtstheile Salz = 1 At., 118 Wasser).

[2]) Gieſst man in eine $\frac{1}{4}$ Zoll weite mit Blase verschlossene Rohre so viel Quecksilber, dass die ganze innere Oberfläche der Blase vollkommen damit be-

Digitized by Google

entgegensetzt, so bliebe die beschriebene Erscheinung unerklärlich, denn ein Widerstand ist wohl vermögend, eine Bewegung zu hemmen, aber er bringt keine Bewegung hervor. Wir sehen aber, dass das Wasser in diesem Versuche in die Höhe gehoben wird, und das Zerreifsen des Tropfens kann nur die Folge einer mächtigen Anziehung seyn, die ihren Sitz in der Substanz der Blase hat.

Wenn die Benetzung fester Körper durch Flüssigkeiten die Wirkung einer chemischen Anziehung ist, deren Gröfse bei ungleichartigen Flüssigkeiten verschieden ist, so folgt hieraus von selbst, dass wenn ein poröser Körper mit einer Flüssigkeit gesättigt ist und mit einer zweiten Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, welche zu der Substanz desselben eine gröfsere Anziehung besitzt, die erste Flüssigkeit von der andern, auch bei Abwesenheit alles hydrostatischen Druckes, aus den Poren verdrängt werden muss, ganz gleichgültig, ob sich die beiden Flüssigkeiten mischen oder nicht.

Man kann sich denken, dass die Anziehung der zweiten Flüssigkeit von gröfserer Verwandtschaft, welche die andere verdrängt, dem Drucke der Quecksilbersäule gleich ist, den man nöthig hat, um die letztere durch den porösen Körper durchfliefsen zu machen.

Ueberbindet man eine cylindrische Röhre an dem einen Ende mit einer sehr dünnen Membran, die durch 24stündiges Eintauchen mit concentrirter Kochsalzlösung gesättigt ist, trocknet die äufsere Fläche mit Fliefspapier sorgfältig ab, und gieſst jetzt einige Tropfen reines Wasser in die Röhre, so dass die Blase innerhalb davon bedeckt wird, so sieht man nach einigen Augenblicken die äufsere Fläche mit feinen Tröpfchen Salzwasser sich bedecken; es fliefst aus den Poren der Blase Salzwasser aus.

Eine dicke mit Oel getränkte Ochsenblase verhält sich gegen Wasser auf ganz gleiche Weise. Das Oel wird aus den Poren der Blase verdrängt durch das reine Wasser, das letztere nimmt seinen Platz ein.

Wenn die Blase mit reinem Wasser in Berührung gebracht wird, so nimmt sie eine gewisse Quantität davon auf; sind ihre Poren mit Salzwasser angefüllt, und bedeckt man die eine Seite derselben mit reinem Wasser, so mischt sich dieses mit dem Salzwasser in den offenen Poren der Blase; an der dem Wasser zugekehrten Seite der Blase entsteht ein wasserhaltiges Salzwasser, welches in Berührung mit der nächsten Schicht reinen Wassers sich mit diesem mischt und in dieser Weise empfangen die folgenden Wasserschichten von der Blase aus eine gewisse Menge Salz.

In dem Inneren der Blase entstehen in gleicher Weise nach der Seite hin, welche der Luft zugekehrt ist, Mischungen, welche ungleich in ihrem Salzgehalte sind; wenn wir uns die Blase aus mehreren Schichten zusammengesetzt denken, so empfangen alle Schichten von der dem Wasser zugekehrten Blasenoberfläche aus eine gewisse Menge Wasser, die äufserste der Luft zugekehrte Fläche empfängt am wenigsten, sie ist die salzreichste.

---

deckt ist, füllt sie sodann mit Salzwasser und stellt sie in reines Wasser, so vergröfsert sich das Volumen des Salzwassers genau so, wie wenn das Quecksilber nicht vorhanden wäre.

Digitized by Google

Die Ursache der Mischung ist die chemische Verwandtschaft der Salz- zu den hinzutretenden Wassertheilchen, diese Kraft der Anziehung ist auf beiden Seiten gleich, aber die Anziehung der Substanz der Blase zu der wasserreicheren oder salzärmeren Flüssigkeit ist gröfser. In Folge dieses Unterschiedes der Anziehung der Flüssigkeiten zu der Substanz der Blase wird ein Theil der Mischung aus den Poren der Blase verdrängt, die salzärmere nimmt den Ort der salzreicheren ein, von der letztern tritt ein Theil aus und mit demselben eine gewisse Menge von demjenigen Wasser, welches sich der äufsersten Schicht durch Mischung hinzugefügt hat; es fliefst Salzwasser und Wasser nach der Seite hin aus, wo sich ihrem Austreten der kleinste Widerstand entgegensetzt Das Ausfliefsen nach der Seite hin, wo das reine Wasser aufgegossen wurde, wird durch die stärkere Anziehung gehindert, welche die salzärmere Flüssigkeit zu der Substanz der Blase besitzt.

Wenn auf der einen Seite der Blase das ausgetretene Salzwasser (welches Wasser aufgenommen hatte) hinweggenommen und an dessen Platz concentrirteres Salzwasser gebracht, und ebenso auf der andern Seite der Blase das verdünnte hinweggenommen und durch noch Verdünnteres ersetzt wird, so wiederholt sich derselbe Vorgang. Es entsteht eine bleibende Differenz, und es stellt sich so lange ein dauernder Zustand der Mischung und des Uebersliefsens ein, bis die Flüssigkeiten auf beiden Seiten eine gleiche oder nahe gleiche Zusammensetzung haben.

Denkt man sich, dass die beiden Flüssigkeiten die Scheidewand ungleich benetzen, so folgt hieraus von selbst, dass zu der chemischen Anziehung, welche die ungleichartigen Theilchen der Flüssigkeiten zu einander haben, in der Kraft, mit welcher sie von der Scheidewand angezogen werden, eine Ursache kommt, die ihre Bewegung oder ihr Durchgangsvermögen beschleunigt, was zur Folge haben muss, dass die eine in derselben Zeit in gröfserer Menge überströmt als die andere.

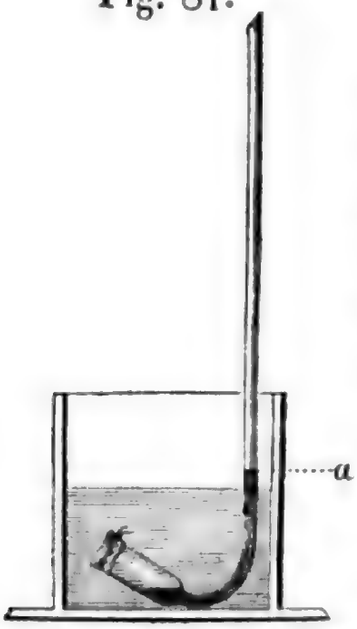
Die Versuche (Fig. 76.) versinnlichen diesen Vorgang, und zeigen, dass der Wechsel der Flüssigkeiten auf beiden Seiten der Blase durch das ungleiche specifische Gewicht derselben wesentlich bedingt ist. So lange die Differenz in der Zusammensetzung (die hier gemessen werden kann durch das specifische Gewicht) sehr grofs ist, findet die Volumänderung (die Zunahme der einen und die Volumabnahme der anderen) mit Schnelligkeit Statt, aber zuletzt, wenn sie sehr klein wird, mischen sich beide Flüssigkeiten, ohne dass eine weitere Volumänderung wahrnehmbar ist, offenbar, weil die Anziehung der Blase zu den Mischungen auf beiden Seiten, obwohl sie in ihrem specifischen Gewicht noch verschieden sind, nicht mehr merklich abweicht.

Im letzten Resultate erscheint die Wirkung, welche verschiedenartige Flüssigkeiten auf die Substanz der thierischen Gewebe ausüben, in Folge welcher die Mischung derselben mit einer Volumänderung begleitet ist, einem mechanischen Drucke gleich, der von der einen Seite her stärker ist, als von der anderen.

Digitized by Google

Füllt man die Röhre, Fig. 81., welche an ihrer weiten Oeffnung mit einer Blase verschlossen ist, mit Salzwasser bis *a* an und gießt alsdann in die enge Röhre so viel Quecksilber ein, bis durch den Druck desselben, Salzwasser durch die Poren der Blase in feinen Tropfen auszutreten beginnt, nimmt alsdann von der Queksilbersäule so viel ab, dass das Austreten nicht weiter wahrnehmbar ist, und stellt jetzt diese Vorrichtung in ein Gefäfs mit reinem durch Indigotinctur gefärbtem Wasser, so ändert sich der Stand des Quecksilbers nicht; beim vorsichtigen Herausnehmen der Röhre aus der blauen Flüssigkeit, nach etwa einer oder zwei Stunden, sieht man, dass sich in dem oberen Theile der weiten Röhre, welche das farblose Salzwasser enthielt, eine dunkelblaue Schicht gebildet hat, die auf einer farblosen schwimmt. Nach längerer Zeit sieht man die blaue Farbe von oben nach unten sich immer mehr verbreiten, bis zuletzt das Salzwasser eine gleichförmige blaue Farbe angenommen hat.

Fig. 81.



Wie hieraus leicht ersichtlich ist, mischen sich diese beiden Flüssigkeiten, wie wenn auf das Salzwasser kein Druck gewirkt hätte, denn ein mechanischer Druck übt keinen Einfluss auf die Mischung aus, aber in Folge des Druckes auf die Blase mischen sie sich jetzt ohne Volumänderung. Der mechanische Druck, welchen das Wasser in Folge seiner gröfseren Verwandtschaft zur Blase auf das Salzwasser in den Poren der Blase ausübt, wird durch die Quecksilbersäule im Gleichgewicht gehalten, oder was ganz dasselbe ist, es tritt ebenso viel Salzwasser aus als wie Wasser ein.

Denken wir uns die Quecksilbersäule hinweggenommen, so erklärt sich das Steigen des Salzwassers in der engen Röhre ohne weitere Auseinandersetzuug. Ueberbindet man ein kurzes mit Salzwasser oder Alkohol gefülltes Röhrenstück an beiden Enden mit Blase (eine Vorrichtung, die eine Zelle repräsentiren soll) und hängt dieselbe in ein Gefäfs mit reinem Wasser, so nehmen die beiden Blasenoberflächen eine convexe Form an, sie schwellen an, aber ohne zu bersten. Wenn der durch Aufnahme von Wasser im Inneren steigende Druck die Verwandtschaft des Wassers zur Blase, und damit das weitere Eindringen desselben im Gleichgewichte hält, so erfolgt jetzt der Austausch ohne weitere Volumänderung.

Die eben beschriebenen Erscheinungen zeigen die meisten porösen Körper, wenn deren Poren so fein sind, dass ein schwacher hydrostatischer Druck durch sie nicht fortgepflanzt wird, sie lassen sich an Thonzellen[1]) (so wie sie zu den galvanischen Apparaten gebraucht wer-

[1]) Ich halte es für wichtig genug, bei dieser Gelegenheit hervorzuheben, dass auch poröser Thon von Salzwasser und Wasser ungleiche Volumina in seinen Poren aufnimmt. In besonders zu diesem Zweck angestellten Versuchen wurden Thonzellen (aus schwach verglühtem Porzellan) 24 Stunden in reines Wasser gelegt, nach dieser Zeit sorgfältig mit Fliefspapier abgetrocknet und durch die Waage die Gewichtszunahme (die Menge des eingesaugten Wassers) bestimmt, die nämliche Thonzelle wurde sodann vollständig ausgetrocknet, dann in gesättigte Kochsalzlösung 24 Stunden gelegt, und in derselben Weise die

Digitized by Google

den), an der inneren Haut von Erbsen- und Bohnenschoten, feinem Bast, der Oberhaut von Weintraubenbeeren, Kartoffelknollen, Aepfeln, der inneren Haut der Samenkapsel des Blasenstrauchs etc. hervorbringen, aber die thierischen Gewebe übertreffen alle anderen an Wirksamkeit. Zu ihrer ungleichen Verwandtschaft gesellt sich nämlich ein ungleiches Absorptionsvermögen für ungleichartige Flüssigkeiten, wodurch ihre Wirkung auf die Volumänderung während der Mischung verstärkt wird.

Wenn eine mit Blase verschlossene und mit Wasser gefüllte Röhre in Alkohol oder Salzwasser eingetaucht erhalten wird, so entsteht an allen Punkten, wo das Salzwasser oder der Alkohol die mit Wasser gesättigte Blase berühren, eine Aenderung in der Beschaffenheit der Blase. Wenn sich in den offenen Poren derselben der Alkohol oder das Salzwasser mit dem darin enthaltenen Wasser mischt, so vermindert sich mit dem Hinzutreten von Salz oder Alkohol zu diesem Wasser das Absorptionsvermögen der Blase für dasselbe, von der Mischung wird weniger dem Volum nach zurückgehalten, als vom reinen Wasser, d. h. es fliefst Wasser nach der Seite des Salzwassers oder des Alkohols hin aus. Dieses Ausfliefsen ist von einer Volumänderung in der Substanz der Blase begleitet; die dem Salzwasser oder dem Alkohol zugekehrte Seite derselben zieht sich zusammen (sie schrumpft ein). (Siehe S. 923.)

Die Oberflächen einer thierischen Haut, welche auf beiden Seiten mit zwei ungleichartigen Flüssigkeiten in Berührung ist, für welche sie ein ungleiches Absorptionsvermögen besitzt, sind in einem ungleichen Zustande des Zusammengezogenseins (Contraction). Dieser Zustand ist bleibend, so lange die Flüssigkeiten ihre Beschaffenheit nicht ändern, er hört aber auf und stellt sich wieder her, wenn durch den Wechsel des Platzes der beiden die Blasenflächen berührenden Flüssigkeiten, die ursprüngliche oder überhaupt eine dauernde Ungleichheit in ihrer Beschaffenheit herbeigeführt wird.

In allen denjenigen Fällen, wo eine dauernde Aenderung des Volums zweier Flüssigkeiten, die durch eine Membran von einander getrennt sind, während ihrer Mischung wahrgenommen wird, ist diese stets von einer dauernden Differenz in der Natur oder Beschaffenheit der beiden die Blase berührenden Flüssigkeiten begleitet, und es folgt hieraus von selbst, dass die kleinsten Theilchen der thierischen Membran sich während der Mischung in einem aufeinander folgenden Zustande der Zusammenziehung und Anschwellung oder Ausdehnung, d. h. in einer beständigen Bewegung befinden.

Menge des aufgenommenen Salzwassers ermittelt. In einer zweiten Reihe von Versuchen wurden die Thonzellen eingetaucht in Salzwasser und reines Wasser, unter die Luftpumpe gebracht, und unter einem Druck von 8 Linien Manometerstand 24 Stunden stehen gelassen.

In Luft unter gewöhnlichem Druck nahmen die Thonzellen auf:

		Gewichte.		Volumina.	
		Wasser.	Salzwasser.	Wasser.	Salzwasser.
100 Gew. Thle.	Thonzelle I.	15,4	14,6	15,4	12,2
»	» II.	11,8	11,6	11,8	9,7

Im luftverdünnten Raume nahmen auf:

		Gewichte.		Volumina.	
		Wasser.	Salzwaster.	Wasser.	Salzwasser.
100 Gew. Thle.	Thonzelle I.	16,5	16,8	16,5	14,0
»	» II.	13,8	13,8	13,8	11,5.

Digitized by Google

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die Volumänderung zweier mit einander mischbaren Flüssigkeiten, welche durch Membranen von einander getrennt sind, bedingt ist von der ungleichen Anziehung, welche die Membran zu diesen Flüssigkeiten besitzt. Das ungleiche Aufsaugungsvermögen der thierischen Membran für diese Flüssigkeiten ist eine Folge ihrer ungleichen Anziehung, es ist abhängig von der verschiedenen Natur der Flüssigkeiten oder der in den Flüssigkeiten gelösten Substanzen; ein ungleicher Gehalt an gelösten Stoffen (eine ungleiche Concentration) wirkt in vielen Fällen, wie wenn die Flüssigkeiten zwei verschiedenartige Substanzen enthielten.

Obwohl die bis jetzt von Fischer (welcher diese Erscheinungen zuerst wahrnahm), Magnus, Dutrochet und Anderen angestellten Versuche und erhaltenen Resultate keine Vergleichungen zuliefsen, indem die hierzu angewendeten Apparate nur relative Volumänderungen anzeigten, so ist die Kenntnissnahme von einigen derselben nichts desto weniger von Wichtigkeit.

Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure (1,093 spec. Gew.) und Wasser nimmt bei 10° das Volum der Schwefelsäure zu, besitzt die Schwefelsäure ein spec. Gewicht von 1,054, so vergröfsert sich das Volum des Wassers.

Verdünnte Weinsäure (11 krystallisirte Säure u. 89 Wasser) und Wasser mischen sich durch eine Blase ohne Volumänderung, bei mehr als 11 Säure vermehrt sich das Volum der Säure, bei weniger nimmt das Volum des Wassers zu.

Das Volum einer Kochsalzlösung, die durch eine Membran von einer Glaubersalzlösung von demselben specifischen Gewichte (1,085) getrennt ist, nimmt an Volum ab, die Glaubersalzlösung nimmt zu (Dutrochet).

Auflösungen von Thierleim, Gummi, Zucker, Eiweifs nehmen durch eine Blase von Wasser getrennt an Volum zu, und zwar ist die Volumzunahme bei diesen verschiedenen Lösungen, auch wenn sie gleiches spec. Gewicht besitzen, höchst verschieden. Bei einem spec. Gewicht von 1,07 beträgt die Volumzunahme bei der Leimlösung 3, bei Gummi 5, bei Zucker 11 und bei Eiweifs 12. Wenn eine Zuckerlösung (16 Wasser, 1 Zucker) durch eine Blase von Wasser getrennt ist, so vermehrt sich das Volum derselben, setzt man der Zuckerlösung 1 Oxalsäure zu, so nimmt umgekehrt das Wasser an Volum zu, beträgt die Menge des Zuckers doppelt so viel, so mischen sich beide Flüssigkeiten durch die Blase ohne Volumänderung. Eine Zuckerlösung, welche von einer Lösung von Oxalsäure getrennt ist, steigt in derselben Zeit dreimal so hoch, als mit reinem Wasser (Dutrochet).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich als ein ganz allgemeines Resultat (welches übrigens einer Bestätigung bedarf), dass eine thierische Membran für eine Albuminlösung vor allen anderen Lösungen von organischen Substanzen die geringste Aufnahms- oder Absorptionsfähigkeit besitzt und dass ein schwacher Gehalt von Mineral- und organischen Säuren die Durchgangsfähigkeit von Wasser sowohl wie von Lösungen mancher organischen Substanzen vermehrt [1]).

---

[1]) Um in diesen Versuchen nicht zu irrigen Schlüssen verleitet zu werden, muss man die Anwendung aller derjenigen Flüssigkeiten vermeiden, welche die Haut in ihren chemischen Eigenschaften verändern; hierzu gehören namentlich Säuren

Digitized by Google

Die Schnelligkeit der Mischung zweier durch eine Membran getrennten Flüssigkeiten hängt ab von der Dicke der Membran und steht in geradem Verhältniss zu der Schnelligkeit, mit welcher die in den Poren und in den beiden Flächen der Blase entstehende Mischung ihren Platz wechselt und die ursprüngliche Differenz in der Beschaffenheit der beiden Flüssigkeiten sich erneuert.

Wenn wir uns eine Röhre denken, welche durch eine Membran gebildet (einen Darm z. B.) und mit Wasser gefüllt ist, und voraussetzen, dass um diesen Darm in Folge einer mechanischen Kraft ein Strom von salzhaltigem Wasser circulirt, so wird hiernach, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, die Volumzunahme des Salzwassers (der Uebergang einer entsprechenden Menge Wassers) in einer weit kürzeren Zeit erfolgen müssen, als wenn sich das Salzwasser nicht in Bewegung befände.

Die Uebergangsgeschwindigkeit wird mit der Differenz (dem Unterschied in dem Salzgehalt) in der Beschaffenheit der beiden Flüssigkeiten abnehmen, sie wird im Anfange am gröfsten seyn und mit der Verdünnung des Salzwassers (in dem Maafse als Wasser übergegangen ist) abnehmen.

Es muss demnach die gröfste Wirkung dauernd eintreten, wenn das zum Salzwasser übergegangene Wasser unaufhörlich wieder entfernt, wenn also die Concentration des Salzwassers unverändert erhalten wird. Wenn wir uns hierzu denken, dass die Membran für die eine Flüssigkeit schwer durchdringlich sey, während sie die andere leicht in ihre Poren aufnimmt, und in Betrachtung ziehen, dass diese zweite Flüssigkeit bei ihrem Eintreten in die Poren der Blase, vermöge der Anziehung ihrer Wände, eine gewisse Geschwindigkeit empfängt, welche ihr gestattet, über die Punkte des Kanals oder der Poren hinauszugehen, so dass also diese Flüssigkeit die Poren ganz ausfüllt und mit der anderen aufserhalb der Poren in directe Berührung gelangt, so muss, wenn diese zweite Flüssigkeit sich mit einer gewissen Geschwindigkeit an den Poren vorbei bewegt, die aufgesaugte Flüssigkeit während der Mischung ihr folgen, es muss ein rascher Uebergang dieser zweiten zu der ersten, eine wahre Aufsaugung wie durch eine Pumpe stattfinden.

Einen Apparat dieser Art in der vollkommensten Form kennen wir in dem thierischen Körper. Die Blutgefäfse enthalten eine Flüssigkeit, für welche die Wände derselben im normalen Zustande weit weniger durchdringlich als die aller anderen Flüssigkeiten des Körpers sind; das Blut bewegt sich in denselben mit einer gewissen Geschwindigkeit, und es wird die Blutflüssigkeit durch einen besonderen Apparat (die Harnwerkzeuge) stets auf einem nahe gleichen Zustande der Concentration erhalten.

Der ganze Darmkanal ist umgeben mit diesem System von Blutgefäfsen, und alle Flüssigkeiten, insofern sie die Fähigkeit besitzen, von den Wänden des Darmkanals und der dahinter befindlichen Blutgefäfse aufgenommen zu werden, mischen sich mit Schnelligkeit dem Blute

---

von einer gewissen Concentration, salpetersaures Silberoxyd, Bleisalze, Goldchlorid, Chlorzinn, Chromsäure, saures chromsaures Kali, Gerbsäure etc. Ueberhaupt ändern sich die Eigenschaften der Häute schon im blofsen Wasser nach einigen Tagen, sie pflanzen alsdann den hydrostatischen Druck durch ihre Poren fort und müssen zu diesen Versuchen verworfen werden.

Digitized by Google

bei, das Volum des Blutes nimmt, wenn keine Ausgleichung durch die Nieren stattfindet, zu, der Darm wird von den darin enthaltenen Flüssigkeiten entleert. Die Darmzotten, durch welche dieser Uebergang vermittelt wird, von denen jede einzelne einen solchen Saugapparat darstellt, enthalten im Inneren zwei Systeme von Kanälen, die Blut- und Milchsaftgefäfse; die Blutgefäfse befinden sich der äufseren aufsaugenden Oberfläche am nächsten, die Milchsaftgefäfse nehmen vorzugsweise die Mitte der Darmzotte ein; die in beiden circulirenden Flüssigkeiten besitzen eine sehr ungleiche Geschwindigkeit, und da sich das Blut in den Blutgefäfsen weit schneller bewegt, so erklärt sich, woher es kommt, dass die Flüssigkeiten des Darms vorzugsweise (in Quantität und Schnelligkeit) in die Blutcirculation aufgenommen werden.

Der Unterschied in dem Aufsaugungsvermögen der Wände des Darmkanals für Flüssigkeiten, welche ungleich in ihrem Gehalte an gelösten Substanzen sind, lässt sich mit Leichtigkeit an der Wirkung beobachten, welche Wasser und Salzauflösungen auf den Organismus ausüben.

Wenn man im nüchternen Zustande von zehn zu zehn Minuten ein Glas gewöhnliches Brunnenwasser trinkt, dessen Salzgehalt kleiner ist, als der des Blutes, so tritt schon nach dem Trinken des zweiten Glases (jedes zu 4 Unzen gerechnet) eine Quantität gefärbten Harns aus, dessen Gewicht dem Volumen des genossenen ersten Glases Wasser sehr nahe gleich ist, und wenn in dieser Weise zwanzig Gläser getrunken werden, so hat man neunzehn Harnentleerungen, deren letzte farblos und in ihrem Salzgehalte nur um etwas gröfser als der des Brunnenwassers ist.

Macht man denselben Versuch mit einem Wasser, welches denselben Salzgehalt wie das Blut besitzt (¾ bis 1 Proc. Kochsalz), so zeigt sich keine von der gewöhnlichen abweichende Harnentleerung; es ist sehr schwer, von diesem Wasser mehr als drei Gläser zu trinken, ein Gefühl des Gefülltseins, Druck und Schwere im Magen deuten an, dass Wasser, welches einen dem im Blute gleichen Salzgehalt besitzt, eine längere Zeit zu seiner Aufnahme in die Blutgefäfse bedarf.

Nimmt man zuletzt Salzwasser zu sich, dessen Salzgehalt um etwas gröfser ist, als der des Blutes, so tritt mehr oder weniger starkes Purgiren ein.

Je nach dem Salzgehalt ist die Wirkung des Salzwassers von dreifacher Art. Das Brunnenwasser wird mit gröfster Leichtigkeit in die Blutgefäfse aufgenommen, die nur eine geringe Absorptionsfähigkeit für Wasser zeigen, welches einen dem Blute gleichen Salzgehalt besitzt, ein an Salz noch reicheres Wasser tritt nicht durch die Harnwege, sondern dnrch den Darmkanal aus.

In gleicher Weise verhalten sich Salzauflösungen und Wasser, welche in Form eines Klystiers in den Mastdarm eingebracht werden. Reines Wasser wird von den Wänden des Mastdarms sehr rasch aufgenommen und durch die Harnwege wieder entleert, setzt man dem Wasser gefärbte oder riechende Materien zu, so erscheinen diese mehr oder weniger verändert im Harn; bei Zusatz von kleinen Mengen Blutlaugensalz lässt sich die Gegenwart desselben im Harn sehr bald mittelst eines Eisenoxydsalzes durch die Entstehung von Berlinerblau erkennen. Von concentrirten Salzlösungen wird in gleichen Zeiten weit

Digitized by Google

weniger aufgenommen, als von verdünnten, in den meisten Fällen mischen sie sich mit den in den Mastdarm gelangenden festen Stoffen und treten in der Form eines wässerigen Stuhlgangs wieder aus.

Nicht alle Salze wirken in dieser Beziehung gleich; bei gleichen Gaben ist die purgirende Wirkung des Glaubersalzes und Bittersalzes weit gröfser, als die des Kochsalzes, und ihre Aufnahmsfähigkeit in die Substanz thierischer Membranen scheint mit dieser Wirkung im umgekehrten Verhältniss zu stehen. Es ist wohl kaum nöthig, besonders hervorzuheben, dass in dem beschriebenen Verhalten der Salzauflösungen auf den Organismus eine Erklärung der Wirkung der Purgirmittel überhaupt nicht eingeschlossen werden kann, das erwähnte Beispiel soll eine physikalische Eigenschaft darthun, welche einer grofsen Anzahl Salze gemein ist und unabhängig von der Säure und von der Base zu seyn scheint; denn Chlorcalcium, Chlormagnesium, Weinstein, Seignettesalz, phosphorsaures Natron, gewisse Dosen von Brechweinstein zeigen einerlei Wirkung mit dem Kochsalz, Glaubersalz und Bittersalz, obwohl die Basen und Säuren in diesen verschiedenen Salzen nicht die nämlichen sind.

Da die chemische Natur und mechanische Beschaffenheit der Membranen und Häute auf die Verbreitung der Flüssigkeiten im thierischen Körper den gröfsten Einfluss ausübt, so verdient das Verhalten jeder einzelnen in ihrer Structur abweichenden Membran oder der verschiedenen Drüsen und Gefäfssysteme durch umsichtige Versuche erforscht zu werden, und es dürfte sich leicht ergeben, dass in der Absonderung der Milch, der Galle, des Harns, des Schweifses etc. die Membranen und Zellenwände eine weit wichtigere Rolle spielen, als man denselben zuzuschreiben geneigt ist, dass ihnen neben ihren physikalischen gewisse chemische Eigenschaften zukommen, durch welche sie Zersetzungen und Verbindungen, wahre Scheidungen zu bewirken vermögen, woraus sich denn von selbst der Einfluss chemischer Agentien, von Arzneimitteln und Giften auf diese Eigenschaften ergeben wird.

Die in dem Obigen beschriebenen Erscheinungen gehören unter den Bestandtheilen des Thierkörpers den leimgebenden Gebilden nicht allein an, sie scheinen sich auf viele andere zu erstrecken, welche zu diesen nicht gerechnet werden können.

Ueberbindet man die eine Oeffnung einer cylindrischen Röhre mit etwas nassem Papier, giefst in dieselbe einige Linien hoch frisches Eiweifs und stellt sie sodann mit diesem Ende in siedendes Wasser, so gerinnt das Eiweifs und nach Hinwegnahme des Papiers hat man eine Röhre verschlossen mit einem genau passenden Propf von Eiweifs, welcher weder Wasser noch Salzwasser ein Durchfliefsen gestattet. Wird diese Röhre mit Salzwasser zur Hälfte gefüllt und wie in Fig. 76 in reines Wasser gestellt, so sieht man allmälig das Salzwasser steigen; in 3 — 4 Tagen nimmt das Salzwasser um ¼ bis ⅓ an Volum zu, gerade so wie wenn die Röhre mit einer sehr dicken Membran verschlossen wäre. *J. L.*

Englisch Blau s. Fayenceblau.

Englisch Gelb s. Bleichlorür Thl. I. S. 818.

Englisch Pflaster s. Emplastra.

Digitized by Google

Englisch Roth s. Caput mortuum Seite 78 und Bd. I Seite 172.

Englisch Salz syn. mit Bittersalz.

Entbindungs-Apparate s. Gasentwickelungs-Apparate.

Entenfett s. Fette, feste thierische.

Entfärben. Unter dieser Benennung soll hier lediglich die Rede seyn von der Entfernung organischer färbender Substanzen aus Flüssigkeiten. In dem Artikel »Bleichen« findet sich bereits die Methode angegeben, wie man Farbstoffe durch die Einwirkung von Chlor zerstören oder durch schweflige Säure löslich machen und entfernen kann. Viele färbende Materien können aus ihren Lösungen durch verschiedene Mittel gefällt werden, es lässt sich darüber nichts Allgemeines sagen, da sich die färbenden Stoffe sehr verschieden sowohl gegen Lösungsmittel wie gegen Säuren und Salze verhalten; viele vereinigen sich mit Metalloxyden zu unlöslichen Verbindungen, namentlich mit dem Blei oder mit der Thonerde, worüber in den Art. »Färberei, Farbstoffe und Lackfarben« das Nähere zu finden ist, und können ihre Lösungen durch solche Mittel entfärbt werden.

Lowitz in Petersburg war der Erste, der auf die entfärbende Kraft der Pflanzenkohle aufmerksam machte, nach ihm zeigte Kehl 1793, dass thierische Kohle diese Fähigkeit in noch höherem Grade besitze. Guillon wandte zuerst im Grofsen die Knochenkohle zur Entfärbung des Zuckersyrups an, die wichtigste Entdeckung für die ganze Zuckerfabrication und Raffinirung (s. dort).

Payen[1]) hat in einer 1822 gekrönten Preisschrift gezeigt, dass die Kohle, um eine kräftig entfärbende Wirkung zu äufsern, sehr fein vertheilt seyn muss, und dass es dabei auf die Natur des Körpers, woraus sie gewonnen wird, lediglich nur insoweit ankommt, als er Einfluss auf die Vertheilung der Kohle hat. Kohlen mit glänzendem Bruch haben wenig entfärbende Kraft. Geschmolzene Kohle, wie man sie z. B. beim Verkohlen von Zucker erhält, entfärbt nicht, Holzkohle, die die Structur des Holzes beibehält, und daher porös ist, wirkt schon kräftig auf viele lösliche Körper ein; Kohle von schweren Holzarten eignet sich besser zum Entfärben, die von leichten besser zum Entfuseln von Flüssigkeiten. Verkohlte Braunkohlen haben viel entfärbende Kraft, bisweilen $\frac{1}{3}$ von der der Knochenkohle; Steinkohlen, die geschmolzene Coaks geben, entfärben gar nicht; aber das stärkste Entfärbungsvermögen besitzt die gut bereitete Knochenkohle (s. Kohle, thierische). Hier ist die Kohle, welche nur $\frac{1}{10}$ vom Gewichte der ganzen Masse beträgt, durch die Knochenerde in möglichst feiner Vertheilung erhalten. Zieht man durch Salzsäure alle Knochenerde aus, so erhält man nach Payen eine Kohle, die bei gleichem Gewicht ungefähr dreimal so gut entfärbt, als vorher, da aber 10 Thle. nur 1 Thl. ausgezogene Kohle liefern, so ist eine gegebene Menge von letzterer, falls

---

[1]) Payen, Bussy und Defosses von der pharm. Gesellschaft in Paris gekrönte Preisschriften; siehe Dingler's polytechn. Journ. Bd. IX. S. 206. — Warington und Weppen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV S. 356. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV S. 241 und Bd. LIX S. 354.

Digitized by Google

nicht saure Flüssigkeiten zu entfärben sind, welche sich durch die darin lösliche Knochenerde verunreinigen würden, dennoch dreimal weniger wirksam, als das Gewicht nur gebrannter Knochen, woraus sie erhalten wird. Eine sehr wirksame aber theure Kohle erhält man durch Eindampfen von Blut, dem man den 4ten Theil seines Gewichtes Potasche zugesetzt hat, und Glühen der trockenen Masse, bis kein Rauch mehr entweicht. Eine ähnliche vortreffliche Kohle wird als Nebenproduct bei der Blutlaugensalzbereitung gewonnen (s. dort). Man laugt den Rückstand zuerst mit Wasser aus, bis alles Alkali entfernt ist, dann kocht man denselben mit verdünnter Salzsäure, was nicht früher geschehen darf, weil sich sonst Berlinerblau und Chlorkalium bilden und in der Kohle niederschlagen, und wäscht zuletzt mit Wasser. Bei diesen Kohlen ist offenbar die gröfste Oberfläche vorhanden, und da die entfärbende Wirkung nichts Anderes als eine Oberflächen-Anziehungsäufserung ist, so müssen sie auch den gröfsten Effect bei gleichem Gewicht haben. Bei den meisten Farbstoffen, welche durch Kohle aus ihren Lösungen angezogen werden, geschieht dies vollständiger durch Digestion in der Wärme. Die Lösungen von 10 Gr. folgender Körper in zwei Unzen Wasser werden, nach Weppen, durch Digestion mit 30 Gr. thierischer Kohle vollständig entfärbt: Wermuth, Coloquinten, Chinarinde, Ratanhiawurzel, Bitterklee, Cascarill, Quassia. Nicht nur der Farbstoff, sondern auch die Bitterstoffe, die meisten Pflanzenalkaloide, die meisten schweren Metalloxyde, sowie Jod werden aus ihren Lösungen vollständig durch Thierkohle in hinreichender Menge gefällt. So viel einzelne Beobachtungen über diese Wirkungsweise der Kohle, namentlich an den oben citirten Stellen, zu finden sind, so wenig hat sich diese merkwürdige Eigenschaft bisher einer umfassenden Untersuchung zu erfreuen gehabt. *V.*

Entfuseln. Die vollständige Befreiung des Weingeistes von seinem Gehalt an Fuselöl ist eine schwierige Aufgabe, die in praktischer Beziehung immer noch nicht hinreichend gelöst ist.

Durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur eines nicht sehr starken Weingeistes und isolirtes Auffangen des zuerst übergehenden stärksten Alkohols, Verdünnen desselben mit Wasser und mehrmaliges Wiederholen der Operation kann man zuletzt einen fast fuselfreien Alkohol gewinnen, weil der Alkohol schon bei 79° siedet, das Fuselöl aber erst bei 132°, weshalb dieses in gröfster Menge erst mit dem wasserhaltigeren zuletzt überdestillirenden Spiritus übergeht. Bei der jetzigen Destillationsmethode des Spiritus, wo, wie in dem Art. Destillation, Bd. II. S. 545 beschrieben, die leichter verdichtbaren Dämpfe der gegohrenen Flüssigkeit stets wieder zurückfliefsen, geht viel weniger Fuselöl mit dem starken Spiritus über, als bei einfacher Destillation, aber dennoch ist der Spiritus nie frei davon. Man hat sehr verschiedene Mittel zu der Reinigung vorgeschlagen. Am besten gelingt es mit Kohlen auf die nachher zu beschreibende Weise. Andere haben verschiedene Säuren angewandt, Schwefelsäure, Salpetersäure. Essigsäure, auch wohl essig- oder schwefelsaure Salze. Letztere sind gewiss ohne jeden Nutzen, erstere verändern das Fuselöl ebenfalls nicht, und haben aufserdem den Nachtheil, dass die Blasen davon angegriffen werden, wenn die Säuren nicht vor der Destillation durch Kalk oder Alkalien gesättigt sind, namentlich bei Anwendung von Salpetersäure. Vielleicht besteht ihr Nutzen lediglich darin, dass sie die Bildung einer geringen Menge Aethers ver-

Digitized by Google

anlassen, dessen lieblicher Geruch den des Fuselöls etwas verdeckt. Alkalien scheinen eine etwas vortheilhaftere Wirkung als Säuren zu haben, aber auch sie verhindern das Uebergehen von Fuselöl nicht. Chlorkalk ist sehr gerühmt worden, er verändert, verharzt das Fuselöl, aber es ist nicht wohl möglich, gerade nur so viel zuzusetzen, dass die Einwirkung sich nicht auch auf den Alkohol erstreckt, wodurch dieser einen nichts weniger als angenehmen Geruch erhält. Kochsalz, Alaun u. dergl. zuzusetzen, kann keine günstige Wirkung haben, obwohl auch sie oft empfohlen wurden. Hünefeld hat übermangansaures Kali vorgeschlagen, was ähnlich wie Chlorkalk wirkt und einen Theil des Alkohols zerstört. Die oft empfohlene Milch scheint ebenso zu wirken, wie fette Oele oder Butter. Sie bilden eine Fettschicht, die Fuselöl etwas fester bindet als Wasser; schon bei bloſsem Schütteln von fettem Oel mit stark fuseligem Branntwein nimmt dies den Geruch an, ohne den Branntwein jedoch ganz davon zu befreien. Beim Kochen vermag es das Fuselöl noch weniger vollkommen zurückzuhalten.

Mit Kohle aber kann man den Fuselgeruch vollständig entfernen, nur bedarf es dazu einer nicht unbedeutenden Menge. Am besten verfährt man auf folgende Weise, wenn gröſsere Quantitäten zu reinigen sind. In kleine Fässer von etwa 1 Fuſs Weite und 3 — 4 Fuſs Höhe wird ein doppelter durchlöcherter Boden gelegt, darauf grobzerhacktes Stroh, und auf dieses kleine, wohlgewaschene Kieselsteine; dann wird das Fass mit erbsengroſsen Stücken zerschlagener Holzkohle von leichtem Holz ziemlich vollgefüllt, eine Lage gewaschenen recht groben Sandes daraufgelegt und ein wollenes oder recht dichtes Leinentuch so in dem Fasse etwa 3 Zoll von seinem oberen Rande durch einen eingelegten Reif oder durchlöcherten Boden ausgespannt, dass aller Spiritus durch dasselbe filtriren muss. An dem Fasse läuft eine Röhre herunter, die unter dem doppelten Boden mündet, an ihrem oberen Ende aber einen das Fass überragenden Trichter trägt; oben 1 Zoll unter dem Rande des Fasses ist eine horizontale Röhre in dasselbe eingesetzt, woraus der Spiritus ablaufen kann, wenn das Fass beinahe voll ist. Auſserdem hat jedes Fass unter dem unteren Boden einen kleinen Hahn und ist mit einem wohlschlieſsenden Deckel versehen. Man stellt 6—8 solcher Fässer treppenförmig so auf, dass, wenn das erste gefüllt ist, der Spiritus, in dem Maafse als er zufliefst, durch die oben angebrachte Ablaufröhre in den Trichter des zweiten Fasses ausfliefst, der des zweiten in das dritte u. s. f. Der Spiritus, der gereinigt werden soll, läuft aus einem Gebinde, was hoch genug gelegt wird und mit einem guten Hahn versehen ist, um den Zufluss genau regeln zu können, durch die Trichterröhre des ersten Fasses unter den doppelten Boden, steigt durch die Kohle in die Höhe und auf gleiche Weise durch alle übrigen. Ist die Kohle im ersten Fass ganz unwirksam geworden, so nimmt man dieses hinweg, hebt jedes der übrigen um eine Stufe auf der Treppe höher und setzt unten ein neues vor. Das ausgenutzte wird durch den Hahn entleert, der Spiritus wieder in das Gefäſs mit ungereinigtem zurückgegeben, und die Kohle in einem wohl verschlossenen Behälter aufbewahrt, bis sich eine hinreichende Menge gesammelt hat, um sie mit Wasser auszuwaschen und den verdünnten sehr fuselhaltigen Spiritus zu rectificiren. Es ist dies die einzige Weise, wie man vollkommen fuselfreien Spiritus erhält. Wird die Kohle nur mit dem fuselhaltigen Weingeist geschüttelt (man hat dazu Fässer, in denen eine Windmühlenflügeln ähnliche Rührmaschine

Digitized by Google

angebracht ist, angerathen), so bedarf man viel mehr Kohle; wird die Kohle, mit dem zu rectificirenden Spiritus gemengt, in der Destillirblase erhitzt, so vermag sie nicht das Fuselöl vollständig zurückzuhalten, ein Theil desselben destillirt mit über. Nicht viel besser ist es, wenn man, wie auch mitunter Gebrauch ist, zwischen der Destillirblase und dem Kühlfasse einen mit Kohlen gefüllten kupfernen Cylinder anbringt, durch den die Weingeistdämpfe bei der Rectification streichen müssen. Der Apparat, durch den die Dämpfe unten eintreten, oben entweichen, wirkt einmal dadurch, dass sich ein Theil der leichter condensirbaren Dämpfe von Fuselöl und Wasser schon durch Abkühlung condensiren und zurückfliefsen und zweitens, dass das noch vorhandene Fuselöl durch die Kohle angezogen wird, was jedoch nicht vollständig bei einmaliger Rectification gelingt.

Zu allen diesen Einrichtungen müssen die Kohlen frisch ausgeglüht seyn und durch Verschliefsen in luftdichten eisernen Gefäfsen erstickt werden. Wird der Spiritus nicht mehr rectificirt, so müssen die Kohlen vor ihrer Anwendung durch Auswaschen mit Wasser von anhängender Asche befreit werden. Nach Lüdersdorf's Versuchen bedarf man, um 1 Quart (ungefähr 2 Pfund) Spiritus von 80% Tralles von Fusel zu befreien:

	Kartoffelspiritus. Loth.	Getreidespiritus. Loth.
Lindenkohle	$1\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{4}$
Fichtenkohle	$1\frac{7}{8}$	$2\frac{3}{4}$
Birkenkohle	$2\frac{1}{2}$	$3\frac{3}{4}$
Weidenkohle	$3\frac{7}{8}$	5
Eichenkohle	$4\frac{3}{8}$	8
Knochenkohle	10	14.

Nach diesen Versuchen stellt sich das Verhältniss der Knochenkohle sehr schlecht. Man muss zugeben, dass für die Reinigung des Spiritus von Fusel kein so günstiges Verhältniss der Wirkung der Knochenkohle gegen leichte Holzkohle sich herausstellt, wie wenn man beide Kohlenarten in Betreff ihres Entfärbungsvermögens prüft; dennoch sind obige Angaben eigentlich nicht die wahren Werthe für das Entfuselungsvermögen der Kohlenarten, die man nur erhalten kann, wenn man in demselben Deplacirungsapparat Spiritus durch gleich hohe Schichten von gewogenen Mengen der verschiedenen Kohlenarten filtrirt und dann berechnet, wie viel Kohle zur Entfuselung jedes Quarts Spiritus nöthig war. Auf diese Weise habe ich gefunden, dass 1 Gewichtsthl. mit Salzsäure ausgezogener Knochenkohle ebenso viel leistet, wie 6—7 Gewichtsthle. frisch ausgeglühter Fichtenkohle; es ist übrigens sehr schwer, genaue Verhältnisse anzugeben, da man kein Mittel hat, genau eine sehr geringe Menge Fuselöl nachzuweisen. Die Trübung des fuselhaltigen Spiritus durch Silbersolution ist bei durch Kohle filtrirtem nicht wohl anzuwenden und überhaupt unzuverlässig; das Beste ist noch, ein Glas mit dem Spiritus auszuspülen und so lange ruhig bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, bis es durch Verdampfung trocken geworden erscheint. Ist noch Fuselöl vorhanden, so verdampft dies erst viel langsamer, und giefst man einige Tropfen siedendes Wasser hinein oder erwärmt man das Glas durch Eintauchen in siedendes Wasser, so kann man den Fuselgeruch oft noch entdecken, wo er sich auf keine andere

Digitized by Google

Weise mehr nachweisen lässt. Es ist dies jedoch eine sehr subjective Probe. Verkohlte Braunkohlen hatten in meinen Versuchen eine doppelt so grofse Wirkung als Fichtenkohle. *V.*

Entomaderm nannte Lassaigne den früher von Odier entdeckten und Chitin genannten Stoff, welcher die Grundlage der Flügeldecken, Panzer und Haare der Insecten und Crustaceen ausmacht. Zur Darstellung desselben zieht man am besten aus den Flügeldecken der Maikäfer die in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Theile aus und kocht sie dann mit verdünnter kaustischer Kalilauge, wodurch die Muskelreste und harzigen Stoffe vollständig entfernt werden. Es bleibt dann das Chitin als farbloser durchscheinender Rückstand übrig. Durch Kalilauge wird dasselbe selbst bei längerem Kochen nicht verändert; in concentrirter Salz- und Salpetersäure löst es sich ohne Farbenveränderung auf. Mit Wasser in hermetisch verschlossenen Röhren auf 280° erhitzt, wird es braun und brüchig, ohne sich zu lösen oder zu zersetzen. Der trockenen Destillation unterworfen, gehen Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und endlich brenzliche Stoffe in geringer Menge über. Die rückständige Kohle behält genau die Form der Flügeldecken.

	Melalontha vulg.		*Astac. fluviat.*
	Flügel	ganze Panzer	
C	46,69	46,70	46,74
H	6,69	6,54	6,64
N	6,33	6,36	6,59

Schwefel und Phosphor sind nicht vorhanden (cf. C. Schmidt zur vergl. Physiol. der wirbellosen Thiere); (vergl. Art. Chitin). F.

Enzian, Enzianbitter s. Gentiana, Gentianin.

Epheuharz. Das von *Hedera Helix* kommende Harz besteht aus rothbraunen und grünlichen, durchscheinenden, spröden Stücken, von 1,294 specif. Gew. Es riecht und schmeckt schwach gewürzhaft. Nach Pelletier[1]) enthält es: 23,0 Harz, 7,0 Gummi, 0,3 Aepfelsäure und Salze und 69,7 feinzertheilte Holzfaser. Es verbrennt mit lebhafter Flamme und Wohlgeruch und liefert bei der trockenen Destillation anfangs saures, dann kohlensaures Ammoniak haltendes Wasser, anfangs gelbes, dann rothes Oel. Erfordert nähere Untersuchung. *S.*

Epidermis, Oberhaut, nennt man eine aus Zellen bestehende Decke, welche Pflanzen und Thiere auf ihrer Oberfläche überzieht.

Die Epidermis der Pflanzen besteht aus den eigentlichen Epidermiszellen und einer homogenen, ihre äufsere Fläche bedeckenden Membran, der Cuticula. Die ersteren verhalten sich wie Cellulose; sie werden nämlich nach vorheriger Behandlung mit Jodtinctur auf Zusatz von Schwefelsäure (3 Thle. auf 1 Thl. Wasser) blau gefärbt; von Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure werden sie nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure dagegen, ohne gefärbt zu werden, gelöst.

Die Cuticula verhält sich von den Epidermiszellen verschieden: sie wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gelöst, von Jod und Schwe-

[1]) Bullet. d. Pharm. 4. 501.

Digitized by Google

felsäure nicht blau, sondern braun gefärbt, durch concentrirte Salpetersäure wird sie gelb.

Mulder analysirte die durch Schwefelsäure von der Pflanze losgeweichte Cuticula von *Agave americana*. Mit Alkohol, Aether und Wasser ausgezogen und bei 130° getrocknet hinterliefs sie 4 Proc. Asche. Mulder fand folgende procentische Zusammensetzung:

C	52,90
H	6,79
O+N	40,31.

Es ist jedoch zu bemerken, dass die Substanz nicht vollkommen rein von Epidermiszellen war, dass also das Resultat nur einen annähernden Werth hat.

Die Epidermis von Menschen und Thieren besteht aus glatten Zellen, die von concentrirter Schwefelsäure und kaustischem Alkali leicht gelöst werden, woher die Eigenschaft dieser Stoffe, in Berührung mit der Haut ein fettiges Gefühl zu erzeugen. Die alkalische Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Essigsäure, noch ehe die Flüssigkeit sauer ist, einen geringen Niederschlag von Protein fallen; auf Zusatz eines gröfseren Ueberschusses entsteht eine beträchtliche Fällung (Mulder's Proteinbioxyd). Von Salpetersäure wird die Oberhaut gelb gefärbt durch Bildung von Xanthoproteinsäure. Salpetersaures Silberoxyd färbt dieselbe schwarz, theils weil sie Chlornatrium enthält, wodurch Chlorsilber gebildet wird, das sich an der Luft schwärzt, theils aber durch Bildung von Schwefelsilber aus dem Schwefelgehalt der Oberhaut.

Scherer[1]) fand in der Oberhaut der Fufssohle, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol und Aether gekocht war, 1 Proc. Asche und

	I.	II.
C	50,03	50,75
H	6,80	6,76
N	17,22	17,22
O, S	24,93	25,26.

Mulder kam zu ähnlichen Resultaten; den Kohlenstoff fand er jedoch kleiner. Die Menge des Schwefels bestimmte er zu 0,74 Proc.

F.

Epidermose, ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Stoff, welchen Bouchardat im Fibrin fand. Derselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem Mulder'schen Proteinbioxyd. *F.*

Epidot. Diese Mineralgattung umfasst unter der chemischen Formel: $3\,RO\,.\,SiO_3 + 2\,(R_2O_3\,.\,SiO_3)$ drei Species: 1) Zoisit oder Kalk-Epidot; 2) Pistazit oder Eisen-Epidot; 3) Mangan-Epidot. In der erstgenannten Species tritt in dem Formelgliede RO hauptsächlich Kalkerde auf, während R_2O_3 fast gänzlich aus Thonerde besteht. Beim Pistazit ist ein bedeutender Theil von RO Eisenoxydul, und wahrscheinlich auch ein Theil von R_2O_3 Eisenoxyd. (Es fehlt noch an genaueren Analysen dieses Minerals, das bisher nur von Vauquelin und Beudant analysirt wurde.) Im Mangan-Epidot endlich wird ein Theil der Thonerde nicht blofs durch Eisenoxyd, son-

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XL. S. 54.

Digitized by Google

dern auch durch Manganoxyd ersetzt, oder es tritt auch wohl eine geringe Menge Manganoxydul in dem Gliede RO auf. Letzteres ist der Fall beim Thulit (von Souland in Tellemarken, Norwegen), dessen Bestandtheile, nach C. Gmelin's Analyse, die folgenden sind: 42,81 Kieselerde, 31,14 Thonerde, 18,73 Kalkerde, 1,64 Manganoxydul, 1,89 Natron, 0,64 Wasser. Der Epidot besitzt eine zum monoklinometrischen (2- und 1gliedrigen) Systeme gehörige Krystallform. Die Krystalle haben stets einen mehr oder weniger säulenförmigen Habitus, indem sie in der Richtung der einen Nebenaxe (Orthodiagonale) verlängert sind. Bruch: uneben und splittrig. Härte: zwischen Feldspath und Quarz. Specif. Gew.: 2,3 — 2,5. Im reinsten Zustande (als Kalk-Epidot) farblos; der Eisen-Epidot ist pistaziengrün, der Mangan-Epidot braun und der Thulit rosenroth. Glasglanz, zuweilen perlmutterartig. — Der Epidot bildet einen sehr häufig vorkommenden Gemengtheil verschiedener Urgebirgsarten, besonders des Gneuses, Granites und Syenites. Zum Theil findet er sich hier zu schönen Krystallen entwickelt, zum Theil, und dies noch häufiger, in derben, mehr oder weniger körnigen Massen: dichter Pistazit. Der Eisen-Epidot ist, gleich dem Granat, ein sehr häufiger Begleiter der Eisenerze, besonders des Magneteisensteins. Die zahlreichen und mächtigen Magneteisenstein-Vorkommnisse Norwegens und Schwedens sind fast überall von diesen beiden Mineralien begleitet. In der Nähe von Arendal finden sich derber Granat und derber Pistazit in solcher Häufigkeit dem, die dortigen Magneteisenstein-Massen umgebenden Gneuse beigemengt, dass letzterer an einigen Stellen ganz durch sie verdrängt, man könnte sagen: *ersetzt* wird; indem nämlich beide Mineralien abwechselnde Schichten bilden, die dasselbe Streichen und Fallen haben, wie der Gneus dieser Gegend. Das häufige, ja fast stete Zusammenvorkommen des Epidotes und Granates lässt sich leicht aus der chemischen Constitution dieser Mineralien erklären. Die Formel für den Granat ist $3\,RO\,.\,SiO_3 + R_2O_3\,.\,SiO_3$, also blofs darin von der des Epidotes verschieden, dass in derselben nur 1 Atom der Verbindung $R_2O_3\,.\,SiO_3$ vorkommt, während im Epidot 2 At. dieser Verbindung enthalten sind. Ueberall wo bei dem Bildungsprocesse des Urgebirges Eisenoxyd-Oxydul mit Kieselerde, Thonerde und Kalk in Berührung kam, musste sich Epidot (besonders Pistazit) und Granat bilden: Epidot, wo die 2- und 3atomigen Basen (R_2O_3) in überwiegender Menge vorhanden waren, Granat, wo ein Mangel dieser Basen im Verhältniss zu den 1- und 1atomigen (RO) stattfand. *Th. S.*

Epigenie s. Afterkrystalle.

Epistilbit. Ein zu den Zeolithen gehöriges, in seiner Zusammensetzung dem Stilbite sehr nahe stehendes Mineral, dessen Bestandtheile, nach G. Rose's Analyse, folgende sind: 58,59 Kieselerde, 17,52 Thonerde, 7,56 Kalkerde, 1,78 Natron, 14,48 Wasser. Die hieraus abgeleitete Formel ist $CaO,\,NaO\,.\,SiO_3 + 3(Al_2O_3\,.\,SiO_3) + 5H_2O$. Die Krystallform des Epistilbits ist eine rhombische Säule, mit abgestumpften scharfen Seitenkanten. Bruch: uneben. Härte: zwischen Apatit und Flussspath. Spec. Gew. 2,2. Farbe: weifs. Glasglanz, auf den Spaltungsflächen Perlmutterglanz. Löst sich in Salzsäure ohne zu gelatiniren. Fundort: Island und Faröer, im Mandelsteine; auch im Dolerite, Irland. *Th. S.*

Digitized by Google

Eprouvette. Probe. Zunächst nennt man Eprouvette ein cylindrisches, graduirtes Glasgefäfs, das zum Abmessen von Probeflüssigkeiten und der Gase dient. (Maafskännchen, Gasmessungsröhre s. Bd. 1. S. 194 u. Taf. 1. Fig. 18.) Ueber die bei deren Anfertigung erforderliche Vorsicht s. Graduiren. Je nach verschiedenen technischen Zwecken kann jedoch Eprouvette die verschiedensten Dinge bedeuten, z. B. Aichkette, Aichstab, Probelöffel, Probestange, beim Einlegen und Anlassen des Stahles u. s. w. *S.*

Epsomer Salz, syn. mit Bittersalz, s. schwefelsaure Talkerde.

Equisetsäure, Aconitsäure. Bestandtheil des Schachtelhalms (*Equisetum*) und der verschiedenen Arten der Gattung *Aconitum*; Zersetzungsproduct der Citronsäure durch Wärme. Isomer mit Fumarsäure und Malein- oder Mafursäure. Formel der krystallinischen Säure: $C_4H_2O_3 + H_2O$. Zeichen: $\bar{E}p$ oder $\bar{A}cn$.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

4 At. Kohlenstoff	300,48	49,02
2 At. Wasserstoff	12,48	2,04
3 At. Sauerstoff	300,00	48,94
1 At. wasserfreie Equisetsäure	612,96	100,00

Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure:

1 At. Equisetsäure	612,96	84,49
1 At. Wasser	112,48	15,51
1 At. wasserhaltige Equisetsäure	725,44	100,00

Diese Säure wurde als Bestandtheil der Gattung *Aconitum* von Peschier entdeckt, und später von Bennerscheidt und Buchner d. J. genauer untersucht. Braconnot entdeckte eine ähnliche Säure in verschiedenen Equisetum-Arten. Regnault untersuchte dieselbe näher, und erklärte sie für identisch mit der Maleinsäure; aus seinen Angaben folgt jedoch mit gröfster Wahrscheinlichkeit, dass sie vielmehr mit der im Aconitum enthaltenen Säure identisch ist. Baup fand, dass aus der Citronsäure durch Erhitzen eine eigenthümliche nicht flüchtige Säure gebildet wird, die er Citridicsäure nannte (s. S. 313), von welcher aber Berzelius und Dahlström, und nach ihnen Crasso, zeigten, dass sie ebenfalls Aconitsäure ist. Berzelius machte ferner die Beobachtung, dass dieselbe Säure auch erhalten wird, wenn man ein entwässertes neutrales citronsaures Salz durch Salzsäure bei Ausschluss von Wasser zersetzt. Diese Bildungsweise ist bereits S. 318 angeführt. In Bezug auf dieselbe nimmt Berzelius indess an, dass die Equisetsäure bereits in dem entwässerten citronsauren Salz enthalten ist und nicht erst bei der Zersetzung desselben entsteht, indem er die Citronsäure als einbasische Säure $= C_4H_4O_4$, und das wasserfreie neutrale citronsaure Salz ($C_{12}H_{10}O_{11}$, 3MO nach J. L.) als eine Doppelverbindung von 1 At. equisetsaurem und 2 At. citronsaurem Salz betrachtet, welche bei Gegenwart von Wasser wieder die Elemente von 1 At. desselben aufnimmt, so dass wieder 3 At. citronsaures Salz entstehen.

In den Equisetum-Arten, namentlich dem *E. fluviatile*, welches Braconnot vorzugsweise untersuchte, ist die Equisetsäure mit Talk-

Digitized by Google

erde und Kalkerde, theilweise auch mit Alkali verbunden. Um sie daraus darzustellen, wird der ausgepresste Saft der frischen Pflanze durch Aufkochen und Filtriren vom Eiweifs befreit, und dann mit essigsaurem Baryt vermischt, wodurch Schwefelsäure und Phosphorsäure, die in dem Saft enthalten sind, abgeschieden werden, während der equisetsaure Baryt in der freien Säure desselben gelöst bleibt. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf mit Alkali neutralisirt, und mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist unreines equisetsaures Bleioxyd. Er wird ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit Aether; dieser löst die Equisetsäure auf, mit Zurücklassung von etwas equisetsaurer und phosphorsaurer Kalkerde, die mit dem Bleisalz gefällt, und von der freien Säure aufgelöst wurden. Die Aether-Lösung giebt durch Verdunsten eine gefärbte Equisetsäure. Man behandelt sie mit thierischer Kohle, oder löst sie in Wasser auf, und mischt salpetersaures Bleioxyd hinzu, wodurch der gröfste Theil der färbenden Materie gefällt wird. Nach dem Filtriren wird dann durch essigsaures Bleioxyd die Equisetsäure als unlösliches Bleisalz gefällt, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff die reine Säure dargestellt wird.

In dem Saft von *Aconitum Napellus* und wahrscheinlich auch der anderen Arten dieser Gattung ist die Equisetsäure in beträchtlicher Menge enthalten, gröfstentheils gebunden an Kalkerde. Um sie daraus darzustellen, presst man die frischen Blätter und Stengel aus, befreit den Saft durch Erhitzen und Filtriren vom Chlorophyll und Pflanzeneiweifs, und dampft ihn bis zur Honigconsistenz ab, worauf man ihn an einem kühlen Ort einige Zeit stehen lässt. Die equisetsaure Kalkerde scheidet sich dann allmälig als eine körnig-krystallinische rindenförmige Masse aus. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen, und das Salz durch Waschen mit Wasser, worin es sich, einmal abgeschieden, nur wenig auflöst, und dann mit Weingeist vom anhängenden Extract gereinigt. Man löst es dann in Wasser auf, welches etwas Salpetersäure enthält, und fällt die Equisetsäure aus dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd. Aus dem Bleisalz wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und dann durch Behandlung mit Aether auf angegebene Art gereinigt.

Die Bildung der Equisetsäure durch Erhitzen der Citronsäure ist bereits S. 316 beschrieben. Um sie aus der Citronsäure darzustellen, erhitzt man dieselbe nach Crasso in einer Retorte über der Spiritusflamme rasch bis zum Schmelzen und Kochen. Im Anfange entweicht dabei Wasser, später Aceton in Begleitung von Kohlenoxydgas und Kohlensäure; bei fernerem Erhitzen erscheinen im Retortenhalse ölige Streifen von Itaconsäure. Sobald diese sich zu zeigen beginnen, wird die Destillation unterbrochen; der gelblich gefärbte Rückstand besteht dann aus Equisetsäure, gemengt mit mehr oder weniger unveränderter Citronsäure. Bei fernerem Erhitzen nimmt er eine dunkelbraune Farbe, und einen bitteren Geschmack an, indem die Equisetsäure selbst zersetzt wird. Um letztere von der Citronsäure zu trennen, kann man den Rückstand mit Aether behandeln, worin die Equisetsäure sich leicht auflöst, während die Citronsäure in Aether sehr schwer löslich ist. Eine vollständigere Trennung

Digitized by Google

bewirkt man nach Crasso, indem man das Gemisch der beiden Säuren in wasserfreiem Alkohol auflöst, und die Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Die Citronsäure erleidet dadurch keine Veränderung[1]), die Equisetsäure verwandelt sich dagegen in Equisetsäure-Aether, welcher durch Zusatz von Wasser als eine schwere ölartige Flüssigkeit ausgeschieden wird. Durch Kochen desselben mit weingeistiger Alkalilösung erhält man equisetsaures Alkali, aus welchem durch Fällung mit Bleizucker und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff die Equisetsäure dargestellt wird.

Bei der Darstellung der Equisetsäure durch Erhitzen der Citronsäure werden wenigstens $^2/_3$ der letzteren in flüchtige Producte verwandelt und gehen gänzlich verloren. Es kann daher vortheilhafter erscheinen, das oben und S. 318 angeführte Verhalten der entwässerten citronsauren Salze zur Darstellung der Equisetsäure zu benutzen. Nach Berzelius nimmt man dazu das citronsaure Silberoxyd, welches schon bei einer Temperatur von 20 bis 25° wasserfrei wird und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_{11}$, 3AgO annimmt (vgl. S. 322). Man suspendirt dasselbe in wasserfreiem Alkohol und leitet trockenes Salzsäuregas hinein, von welchem man etwas weniger anwendet, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält Citronsäure und Equisetsäure aufgelöst. Der Alkohol wird davon abdestillirt, die rückständige Säure in etwas Wasser aufgelöst und mit Natron neutralisirt, worauf man den gröfsten Theil des citronsauren Natrons durch Krystallisation abscheiden kann, indem das leicht lösliche equisetsaure Natron in der Mutterlauge bleibt. Letztere vermischt man hierauf mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols; das equisetsaure Natron bleibt darin aufgelöst, das noch aufgelöste citronsaure Natron wird dagegen als krystallinisches Pulver ausgeschieden. Aus dem equisetsauren Natron wird durch Fällung mit Bleizucker u. s. w. die Säure dargestellt. Das wieder gewonnene citronsaure Natron kann abermals zur Darstellung von Silbersalz, und dieses wieder zur Darstellung von Equisetsäure benutzt werden. Aus dem bei 190° entwässerten citronsauren Natron lässt sich nach Berzelius durch Behandlung mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. nur eine geringe Menge equisetsaures Natron ausziehen, indem dasselbe durch den Wassergehalt des Weingeistes gröfstentheils wieder in citronsaures Salz übergeht. Wasserfreier Alkohol ist nicht anwendbar, weil darin das equisetsaure Natron fast unlöslich ist.

Die Equisetsäure bildet nicht leicht gröfsere ausgebildete Krystalle. Durch Verdampfen ihrer Auflösung, sowohl in Wasser, wie in Aether, erhält man sie gewöhnlich in Gestalt krystallinischer Körner oder warzenähnlicher Gebilde, welche an den Wänden des Gefäfses effloresciren. Nach Baup krystallisirt sie aus der wässerigen Lösung in vierseitigen Blättchen. Sie ist farb- und geruchlos, und besitzt einen stark und rein sauren Geschmack. In Wasser ist sie sehr leicht auflöslich; sie wird, wie angeführt, auch von Aether und von Alkohol aufgelöst. Sie ist nicht flüchtig. Bei 140° schmilzt sie, aber schon bei 130° fängt sie an sich zu färben; bei 160° geräth die geschmolzene Säure in lebhaftes Sieden und wird vollständig zersetzt. Als flüchtige Producte entstehen dabei nach Crasso Kohlensäure und Itaconsäure, welche letztere zum Theil in Was-

[1]) Nach Heldt entsteht jedoch unter diesen Umständen auch Citronsäure-Aether; bei nicht zu grofsem Wasserzusatz bleibt derselbe aber vielleicht aufgelöst.

Digitized by Google

ser und Citraconsäure zerfällt (vgl. S. 317). In stärkerer Hitze entweichen zugleich brenzliche Oele, und als Rückstand bleibt eine braune zähe Masse von sehr bitterem Geschmack, die immer dunkler wird und zuletzt sich verkohlt.

Die vorstehenden Angaben beziehen sich zunächst auf die aus Aconitum oder durch Zersetzung der Citronsäure dargestellte Säure. Die aus Equisetum gewonnene Säure hat nach der Beschreibung von Regnault dieselben Eigenschaften, nur soll sie in feinen büschelförmig vereinigten Prismen krystallisiren und bei nicht zu starker Erhitzung ohne Zersetzung sich verflüchtigen. *Schn.*

Equisetsaure Salze. Die Equisetsäure gehört zu den stärkeren Säuren; sie zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze. Sie bildet sowohl neutrale wie saure Salze, die auf 1 At. Basis 2 At. Säure enthalten. Die Auflösung ihrer Salze giebt mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd weifse flockige Niederschläge, die bei längerer Berührung oder beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht krystallinisch werden. Chlorbaryum bewirkt darin, wenn die Flüssigkeit nicht sauer und nicht zu verdünnt ist, einen aufgequollenen gallertartigen Niederschlag; Eisenchlorid bringt eine braunrothe, salpetersaures Quecksilberoxydul eine weifse körnige Fällung hervor. Kalk-, Talkerde- und Zinkoxydsalze bewirken keinen Niederschlag. Die equisetsauren Salze wurden vorzüglich von Buchner d. J. untersucht.

Equisetsaures Aethyloxyd, Equisetsäure-Aether ($C_4H_2O_3 + C_4H_{10}O$) entsteht, indem man die Equisetsäure in *wasserfreiem* Alkohol auflöst, und die Lösung mit Salzsäure-Gas sättigt. Durch Vermischen dieser Flüssigkeit mit Wasser wird er als ölartiges Liquidum abgeschieden. Er ist farblos, von bitterem Geschmack, und calmusähnlichem Geruch. Spec. Gew. = 1,074. Bei 236° geräth er in's Sieden, destillirt aber dabei nur zum Theil unverändert über, und zersetzt sich gröfstentheils (Crasso). Nach Marchand erhält man auch Equisetsäure-Aether, wenn man ein Gemisch von 2 Thln. Citronsäure, 3 Thln. Weingeist, und 1 Thl. Schwefelsäure anhaltend (mehrere Stunden lang) kocht, indem man die abdestillirende Flüssigkeit immer wieder zurückgiefst. Aus der Auflösung wird dann durch Vermischen mit Wasser Equisetsäure-Aether abgeschieden [1]).

Equisetsaures Ammoniak, neutrales, trocknet im luftleeren Raume über Chlorcalcium zu einer gummiähnlichen Masse ein. Durch Verbindung mit mehr Säure entsteht ein saures Salz, welches in kleinen warzenähnlich zusammengewachsenen Prismen krystallisirt, und einen angenehm säuerlichen Geschmack besitzt.

Equisetsaurer Baryt, $\overline{Eq}.BO$, entsteht durch Wechselzersetzung oder durch Vermischen der Equisetsäure-Lösung mit Barytwasser als aufgequollener gallertartiger Niederschlag, welcher von Wasser nur unbedeutend aufgelöst und durch Waschen mit demselben nicht zersetzt wird. In freier Equisetsäure ist er leicht auflöslich. Beim Stehen oder Kochen mit der Flüssigkeit wird er durchaus nicht krystallinisch; nach dem Trocknen ist er dem Thonerdehydrat ähnlich. Er enthält 2 At. Wasser, die bei 110° entweichen. Das wasserfreie Salz lässt sich ohne Zersetzung bis 200° erhitzen (Buchner). Nach Regnault verwandelt

[1]) Erdmn. Journ. XX. 319.

Digitized by Google

sich der gallertähnliche Niederschlag beim Trocknen in glänzende Blättchen, löst sich bei 20° in seinem neunfachen Gewicht Wasser, und enthält nur 1 At. Wasser.

Equisetsaures Bleioxyd, $\overline{Eq}$, PbO, bildet beim Vermischen der Equisetsäure-Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit der Flüssigkeit dichter wird, ohne seine amorphe Beschaffenheit zu verlieren. In Wasser ist er unbedeutend auflöslich. Er enthält 1 At Wasser, welches bei 140° entweicht (Buchner).

Equisetsaures Kali, amorphe gummiähnliche Masse. Das saure Salz ist nach Baup krystallisirbar.

Equisetsaure Kalkerde, entsteht in aufgelöster Form, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit equisetsaurem Alkali vermischt, oder indem man Equisetsäure-Lösung mit kohlensaurer Kalkerde sättigt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in farblosen durchsichtigen Prismen, die, einmal abgeschieden, weit mehr Wasser als zuvor zur Auflösung erfordern (Buchner).

Equisetsaures Kupferoxyd. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd und Abdampfen der grünen Lösung in gelinder Wärme erhält man es nach Buchner als eine blaugrüne krystallinische Salzkruste, die von Wasser nur schwer wieder aufgelöst wird. Beim Kochen der Flüssigkeit mit überschüssigem Kupferoxyd wird dieses zum Theil zu Oxydul reducirt.

Equisetsaures Natron bildet beim Verdunsten eine unvollkommen krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Nach Baup existirt auch ein saures Natronsalz.

Equisetsaures Quecksilberoxyd. Durch Vermischen von equisetsaurem Alkali mit Quecksilberchlorid entsteht nur ein geringer oder gar kein Niederschlag. Behandelt man aber Quecksilberoxyd mit aufgelöster Equisetsäure in gelinder Wärme, so verwandelt es sich in ein weifses Pulver, welches das equisetsaure Quecksilberoxyd ist. Durch Erhitzen mit der Flüssigkeit färbt sich dasselbe grau; das equisetsaure Quecksilberoxydul entsteht durch doppelte Zersetzung als weifser feinkörniger Niederschlag (Buchner).

Equisetsaures Silberoxyd, $\overline{Eq}$, AgO, bildet sich durch Wechselzersetzung als weifser Niederschlag, welcher durchaus amorph ist und auch später nicht krystallinisch wird. Es enthält kein Wasser, schwärzt sich am Licht, und wird beim Erhitzen bis über 150° mit schwacher Verpuffung zersetzt. In Wasser ist es fast unlöslich, wird aber beim Erhitzen mit demselben zersetzt, indem Silber reducirt, und ein anderes in Wasser schwer lösliches Silbersalz gebildet wird, dessen Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann (Buchner). Die Angaben von Regnault stimmen hiermit überein.

Equisetsaure Talkerde und equisetsaures Zinkoxyd sind beide leicht löslich in Wasser. *Schn.*

Equisetum, Schachtelhalm. Die verschiedenen Arten dieser Gattung sind merkwürdig durch ihren grofsen Gehalt an unorganischen Bestandtheilen, namentlich an Kieselsäure. Letztere wird, wie es scheint, zum Theil an der Aufsenfläche des Stengels abgesondert, wo sie erhärtet und auf den erhabenen Reifen desselben zahlreiche kleine Concretionen bildet. Der trockene Schachtelhalm, vorzüglich *E. hyemale*, besitzt dadurch

Digitized by Google

die Eigenschaft, beim Reiben an anderen nicht zu harten Körpern die Oberfläche derselben abzuschaben und zu glätten, und wird deshalb häufig zum Poliren von Holz, Elfenbein, Horn u. s. w. angewendet. Beim Einäschern des Schachtelhalms bleiben die unorganischen Bestandtheile in der unveränderten Form der Pflanze und mit Beibehaltung der Zellenstructur zurück. Ihre Menge beträgt nach Braconnot in 100 Thln. der trockenen Pflanze bei *E. fluviatile Willd.* 23,61 Thle., bei *E. hyemale* 11,81 Thle., bei *E. arvense* 13,84 Thle. und bei *E. limosum* 15,5 Thle. und sie bestehen nach ihm aus

	Asche von			
	E. fluviat.	*E. hyem.*	*E. arvens.*	*E. limos.*
Kali, zum Theil mit Kiesels. verbunden . . .	0,00	0,72	0,30	Spur
Schwefels. Kali	2,83	0,33	0,37	2,20
Chlorkalium	2,72	0,28	0,22	1,20
Kohlens. Kalk	1,46	0,93	5,51	1,50
Phosphors. Kalk (eisenhaltig)	0,55	0,80	unbest.	unbest.
Schwefels. Kalk	3,39	0,00	0,00	3,30
Bittererde	0,66	0,00	0,46	0,30
Kieselsäure.	12,00	8,75	6,38	6,50
	23,61	11,81	13,84	15,50.

Die Equisetum-Arten sind im Uebrigen in chemischer Hinsicht wenig bekannt. *E. arvense* und *E. hyemale*, vorzüglich aber *E. palustre* sollen dem Vieh, namentlich den Kühen, sehr schädlich seyn, *E. fluviatile* dagegen ein nahrhaftes unschädliches Futter bilden. Das *E. fluviatile Willd.* enthält im frischen Zustande nach Braconnot 81 Proc. Wasser, 1,11 Proc. equisetsaure Talkerde, geringe Mengen von equisetsaurem Kalk und Kali, und neben anderen nicht weiter bemerkenswerthen oder nicht gehörig isolirten Stoffen eine gallertartige Säure (Pektinsäure?), und geringe Mengen von Essigsäure und Oxalsäure. Wiggers fand die Equisetsäure auch im *E. arvense* und *E. hyemale*. *Schn.*

Erbium, Erbin. — Metallisches Radical der Erbinerde. — Zeichen: Er. Atomgewicht: unbekannt.

Die Erbinerde wurde 1843 von Mosander in der Yttererde aufgefunden und erhielt von ihm den Namen, abgeleitet von Ytterby, dem Fundorte des Gadolinits, in welchem sie mit Yttererde, Terbinerde etc. enthalten ist. Sie hat die schwächsten basischen Eigenschaften von den drei Erden, welche früher gemeinschaftlich unter dem Namen Yttererde zusammengefasst wurden, aber es ist bis jetzt keine Methode bekannt, um sie vollkommen von einander zu scheiden. Man trennt sie bis jetzt nur durch fractionirte Fällungen mit kaustischem Ammoniak aus der salpetersauren, oder mit zweifach-oxalsaurem Kali aus der schwefelsauren Lösung, wobei zuerst die Erbinerde, dann die Terbinerde und zuletzt die Yttererde niederfallen. Die Yttererde ist die stärkste der drei Basen und man kann sie von den beiden anderen trennen, indem man die gemengten oxalsauren Salze mit einem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 49 Thln. Wasser schüttelt, wobei zuerst die Yttererde aufgelöst wird. (Die ausführliche Beschreibung dieser Trennungsmethode s. b. Yttererde.) Die Erbinerde, welche durch Glühen des durch Ammoniak gefällten bas. salpetersauren Salzes oder des durch Kali gefällten Hydrats erhalten ist, hat eine dunkelgelbe Farbe, während sie beim Glühen des oxalsauren oder

Digitized by Google

neutralen salpetersauren Salzes heller gefärbt zurückbleibt, was von einer feineren Zertheilung herrührt. Beim Glühen der Erbinerde in Wasserstoffgas entsteht etwas Wasser, sie wird dadurch farblos und erhält beim gelinden Glühen die frühere Farbe wieder, wobei sie nur sehr wenig an Gewicht zunimmt. Die Lösungen in Säuren sind ungefärbt und von Chlorwasserstoffsäure wird sie ohne deutliche Chlorentwickelung gelöst. Das schwefelsaure Salz hat einen süfsen Geschmack, es krystallisirt ähnlich wie das Salz der Terbinerde, unterscheidet sich aber von diesem, indem es bei + 80° selbst nach einiger Zeit nicht fatiscirt. Die Lösung des salpetersauren Salzes färbt sich nicht beim Concentriren, wie das der Terbinerde, und das strahlige Salz, welches häufig farblos erhalten wird, bisweilen aber auch einen Stich in's Rothe hat, zerfliefst nicht, wodurch es ebenfalls von der salpetersauren Terbinerde zu unterscheiden ist.

Str.

Erbsen, die Samen von *Pisum sativum*, bestehen nach Braconnot in 100 Thln. aus:

Samenhüllen . . .	8,26	Unkrystallin. Zucker .	2,00
Amylum	42,58	Grünes Fett, Chlorophyll	1,20
Legumin	18,40	Markiges Skelett . . .	1,06
Wasser	12,50	Kohlensaurer Kalk? .	0,07
Animalische, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösl. Substanz	8,00	Phosphors. Kalk, — Kali, organische, zum Th. an Kali gebund. Säure, riechende Substanz und Verlust	1,93
Pektin, amylumhaltig .	4,00		

Aufserdem fand er noch eine unbestimmte Menge einer in Alkohol und Wasser löslichen bitteren Substanz. Die 8,26 Proc. Samenhüllen bestehen aus 5,36 Faser, 1,73 Pektin und 1,17 in Wasser löslicher Substanz, Amylum und Spuren von Legumin. — Die getrockneten Erbsen enthalten nach Boussingault 4,08 Proc. Stickstoff. — Uebergiefst man sie mit Wasser, so gerathen sie in Gährung und es bildet sich nach Erdmann und Marchand anfangs reine Kohlensäure, dann Kohlensäure mit sehr veränderlichen Mengen von Wasserstoff und Spuren von Schwefelwasserstoff; nach beendigter Gährung enthält die Flüssigkeit Buttersäure. Beim Verbrennen erhielten Bichon 3,0 — Rammelsberg 3,28 und Erdmann 3,34 Proc. Asche, bestehend aus:

	nach Fres. u. Will[1]).	Bichon.	Thon.	Boussingault.	Rammelsberg.	Erdmann[2]).
Kali . . .	39,51	34,19	35,20	36,31	43,09	40,70
Natron . .	3,98	12,76	10,32	2,56	»	»
Kalk . : .	5,91	2,46	2,70	10,39	4,77	2,21
Talkerde . .	6,43	8,60	6,91	12,24	8,06	7,03
Eisenoxyd .	1,05	0,96	1,94	»		phosphors. 1,47
Phosphorsäure	34,50	37,57	34,01	31,00	40,56	44,42
Schwefelsäure	4,91	3,56	4,28	4,84	0,44	4,17
Chlor . .	»	0.31	»	1,13	1,91	»
Chlornatrium	3,71	»	2,56	»	»	»
Kieselerde .	»	0,25	0,29	1,54	0,33	»
Kohlensäure	»	»	»	»	0,79	»

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. L. 401.
[2]) Journ. f. pr. Chem. XLI. 85 u. 90.

Digitized by Google

Nach Fresenius und Will sind die phosphorsauren Salze als 2- und 3-basische vorhanden. Nach einer älteren Analyse von C. Sprengel enthält die Asche der Erbsen 0,81 Proc. Thonerde. *Str.*

Erbsenstroh, das getrocknete Kraut von *Pisum sativum*, besteht nach C. Sprengel in 100 Thln. aus:

In Wasser lösl. Subst.	46,60	Wachs und Harz	1,54
In verdünnt. Kalilauge lösl. Substanz	23,24	Faser	28,62

Boussingault fand den Stickstoffgehalt zu 1,95 Proc. Beim Verbrennen des Strohes erhielten Hertwig 5,047 — Rammelsberg 4,15 und Erdmann 8,28 Proc. Asche; sie bestand aus:

		nach Hertwig[1])	
in Wasser lösl. Thln.	Kohlens. Kali	4,16	4,34
	Kohlens. Natron	8,27	
	Schwefels. Kali	10,75	11,99
	Chlornatrium	4,63	3,72
in Wasser unlösl. Thln.	Kohlens. Kalk	47,81	49,73
	Bittererde	4,05	1,38
	Phosphors. Kalk	5,15	1,15
	Phosphors. Bittererde	4,37	7,82
	Bas. phosphors. Eisenoxyd	0,90	3,64
	Bas. phosphors. Thonerde	1,20	
	Kieselerde	7,81	15,54

nach Rammelsberg.		nach Erdmann[2])	
Kali	8,20	Kali	33,30
Natron	12,50	Natrium	1,50
Kalkerde	30,53	Kalk	19,20
Talkerde	6,93	Talkerde	3,90
Eisenoxyd		Phosphors. Eisenoxyd	1,40
Phosphorsäure	9,21	Phosphorsäure	6,90
Schwefelsäure	7,01	Schwefelsäure	6,60
Kohlensäure	17,36	Kohlensäure	5,20
Salzsäure	7,15	Chlor	13,46
Kieselsäure	0,62	Kieselerde	7,60
		Sand	3,80

Str.

Erde, gelbe. Ein durch gelbes Eisenoxydhydrat oder basisch schwefelsaures Eisenoxyd ochergelb gefärbter, mit mancherlei Substanzen vermengter Thon, welcher auf Lagern im jüngeren Flötzgebirge vorkommt, und im geschlämmten Zustande als Anstreichfarbe benutzt wird. *Schn.*

Erde, japanische, *Terra japonica*, eine früher gebräuchliche Benennung für Catechu (s. S. 102). *Schn.*

Erden nennt man eine Gruppe von basischen Oxyden, die früher, gleich den Alkalien, für einfache Stoffe gehalten wurden. Man pflegt sie einzutheilen in alkalische und in eigentliche Erden. Die alkalischen Erden, die auch ebenso gut zu den Alkalien gerechnet wer-

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. XLVI. 116.
[2]) Journ. f. pr. Chem. XLI. 85. u. 91.

Digitized by Google

den können, sind: die Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde (Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumoxyd). Die eigentlichen Erden sind: die Thonerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde und Zirkonerde (Aluminium-, Beryllium-, Thorium-, Yttrium- und Zirkoniumoxyd). Vielleicht können auch die als Beimengungen der Yttererde von Mosander entdeckten Oxyde, das Erbium- und Terbiumoxyd, sowie das Cer-, Didym-, und namentlich das Lanthanoxd, welches in seinen Eigenschaften den alkalischen Erden ähnlich ist, hierher gerechnet werden, obschon diese Oxyde durch ihre Farbe zum Theil von den Erden abweichen. Früher zählte man auch die Kieselsäure zu den Erden.

Die Trennung der Erden oder der Erdmetalle von den übrigen Metallen ist keinesweges wesentlich und scharf in der Natur begründet; da sie indessen manche Vortheile gewährt, so wird diese Classification fast allgemein beibehalten.

Die alkalischen Erden haben im Allgemeinen die Eigenschaften der Alkalien (siehe den Art. Thl. I, p. 193). Die Talkerde macht den Uebergang zu den eigentlichen Erden. Diese sind in Wasser ganz unlöslich und ohne alkalische Reaction. Sie sind farblos, sehr schwer schmelzbar und können weder durch Wasserstoff, noch durch Kohle reducirt werden. In ihren Affinitäten stehen sie den Alkalien nach und werden aus ihren Salzen von diesen in Form gelatinöser Niederschläge ausgeschieden. (S. ferner Erdmetalle.) *Schn.*

Erdharz s. Retinit.

Erdkobalt. Ein natürlich vorkommendes Gemenge von Kobaltoxyd (auch wohl Kobaltoxydul) mit verschiedenen Erdarten und anderen Oxyden, zuweilen auch mit metallischem oder oxydirtem Arsenik, stets aber mit gröfserem oder geringerem Wassergehalte. Man unterscheidet schwarzen, braunen oder gelben Erdkobalt, durch welche Eintheilung man jedoch kaum das chemisch Gleichartige zusammengebracht hat. Ein schwarzer Erdkobalt von Rengersdorf in der Oberlausitz besteht, nach Klaproth, aus: 19,4 Kobalt- und Manganoxyd, 16,0 Manganoxyd, 0,2 Kupferoxyd, 24,8 Kieselerde, 20,4 Thonerde, 17,0 Wasser. Ein anderer schwarzer Erdkobalt von Saalfeld enthält, nach Döbereiner's Analyse: 32,05 Kobaltoxydul, 31,21 Manganoxydul, 6,78 Sauerstoff (beim Erhitzen des Minerals entweichend) und 22,90 Wasser. Berzelius hat diesem Minerale vorschlagsweise die Formel $Co_2O_3 . Mn_2O_3 + 3H_2O$ gegeben. Rammelsberg hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn in dieser Formel 6 Atome Wasser anstatt 3 gesetzt werden, sie eine ungleich genauere Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung des Minerals erhält. Unter dieser Voraussetzung sollte nämlich der schwarze Erdkobalt aus 38,39 Kobaltoxyd, 36,66 Manganoxyd und 24,95 Wasser bestehen. — Der Erdkobalt bildet theils derbe, erdige Massen, theils traubige, röhren- oder nierenförmige Concretionen. Sowohl seine chemische Constitution, wie die Verhältnisse seines Vorkommens lassen mit Grund vermuthen, dass derselbe durch Verwitterung anderer Kobalterze, besonders des Speiskobaltes, entstanden sey. Er findet sich an verschiedenen Orten Deutschlands (in Baden, Würtemberg, Thüringen, Hessen, Böhmen, Tyrol, Steyermark), und zwar in solcher Menge, dass einige Blaufarbenwerke sich fast ausschliefslich der Erdkobalte zur Smaltefabrication

Digitized by

bedienen. In der Regel pflegt der Erdkobalt nicht so reich an Kobalt zu seyn, dass er zum Schmelzen der hohen (meist kobaltreichen und am intensivsten blau gefärbten) Smaltesorten verwendet werden kann, dagegen ist er aber fast stets frei von Nickel, wodurch er einen Vorzug vor manchen anderen Kobalterzen erhält. *Th. S.*

Erdkohle s. Braunkohle.

Erdmandeln. Die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, die ungefähr die Gröfse und den Geschmack der Haselnüsse besitzen. Sie sind von Lesant und von Semmola untersucht worden. Nach Letzterem enthalten 100 Theile derselben:

Fettes Oel	4,8
Pflanzeneiweifs	1,5
Stärke	22,4
Inulin	4,3
Gummi	17,8
Zucker	12,5
Farbstoff	1,4
Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde nebst Kieselerde	5,5
Pflanzenfaser	21,0
Wasser und Verlust	8,8
	100,0.

Nach Lesant erhält man ungefähr 16 Procent Oel aus dieser Wurzel und durch Stampfen der ausgepressten Wurzel mit Wasser etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Stärke. Derselbe fand aufserdem darin eine nicht unbedeutende Menge Zucker, Pflanzeneiweifs, Gummi nebst äpfelsauren, phosphorsauren und essigsauren Salzen von Kalk und Kali, Faserstoff, und endlich enthalten die Erdmandeln auch etwas Gerbsäure und Gallussäure, die von wasserfreiem Alkohol aus den trockenen, zerstofsenen Knollen ausgezogen werden. Das Oel der Erdmandeln hat eine gelbe Farbe und ein spec. Gewicht von 0,918 und ist in Alkohol nur wenig, in Aether aber leichter löslich. Es hat einen nicht unangenehmen aromatischen, camphorartigen Geschmack, brennt besser als Baumöl und ist leicht verseifbar, wobei es mehr ölsaures Salz und weniger margarinsaures giebt als Baumöl. Die Erdmandeln sind bis jetzt die einzigen Wurzeltheile, die so viel fettes Oel enthalten, dass es durch Auspressen gewonnen werden kann. Wie schon aus den angeführten Bestandtheilen dieser Knollen geschlossen werden kann, bilden sie eine angenehm schmeckende und nahrhafte Speise sowohl roh als zubereitet. *S.*

Erdmetalle sind die metallischen Radicale derjenigen Oxyde, die man Erden nennt. Sie sind: das Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirkonium und Thorium. Vielleicht sind auch Lanthan, Cerium, Didym, Erbium und Terbium, welche noch nicht im isolirten Zustande dargestellt wurden, dazu zu rechnen. Sie können nicht durch Kohle aus ihren Oxyden reducirt werden. Man erhält sie aber leicht durch Erhitzen ihrer wasserfreien Chlorüre mit Kalium oder Natrium.

Sie bilden hinsichtlich ihrer Eigenschaften den Uebergang von den Alkalimetallen zu den eigentlichen (schweren) Metallen. Sie haben ein geringeres spec. Gewicht als die meisten der letzteren, und bilden nebst den Alkalimetallen die Gruppe der sogenannten leichten Metalle. Das

Digitized by Google

spec. Gewicht ist übrigens bei keinem von ihnen genau bestimmt, sie sind aber sämmtlich schwerer als Wasser. Sie alle scheinen schwer schmelzbar zu seyn, und sind nicht im compacten, sondern nur im pulverförmigen oder zusammengesinterten Zustande bekannt; unter dem Polirstahle nehmen sie einen mehr oder minder starken Metallglanz an. Sie sind schlechte Leiter der Elektricität, wahrscheinlich nur wegen ihres losen Aggregatzustandes. Mit dem Sauerstoff verbinden sie sich in der Wärme mit starker Feuerentwickelung und sie entziehen denselben bei höherer Temperatur vielen oxydirten Körpern; ihre Oxydirbarkeit ist jedoch weit geringer als die der Alkalimetalle. Bei gewöhnlicher Temperatur halten sie sich in der Luft und im Sauerstoffgase unverändert, und ohne Gegenwart einer Säure zersetzen sie nicht oder nur langsam das Wasser. *Schn.*

Erdnussöl, *Huile d'arachide*, das fette Oel aus den Wurzelknollen von *Arachis hypogaea*, einer in Spanien und Carolina angebauten Pflanze, gehört zu den nicht trocknenden Oelen, und dient als Speiseöl und zur Seifenbereitung. *Schn.*

Erdöl s. Steinöl.

Erdpech s. Asphalt Thl. I. Seite 525.

Erdrauchsäure s. Fumarsäure.

Erdwachs s. Ozokerit.

Eremit, ein in Geschieben des Albitgranits eingewachsenes, in kleinen gelbbraunen durchscheinenden Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems vorkommendes, fluorhaltiges Mineral. Es besitzt einen muschligen Bruch und ein spec. Gewicht = 3,714, ist vor dem Löthrohr unschmelzbar, giebt mit Borax ein weingelbes, durch Flattern emailartig werdendes Glas. Ob es, wie Shepard vermuthet, ein Fluortitanat, oder wie Berzelius glaubt, ein Fluorcerium sey, ist zweifelhaft. *H. K.*

Ergotin, von Wiggers in dem Mutterkorn (*Secale cornutum*) entdeckt; macht nach ihm wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil desselben aus. Gestofsenes Mutterkorn, nachdem es zur Entfernung von Wachs und Fett mit Aether extrahirt ist, wird mit kochendem Alkohol behandelt, die Lösung eingedampft und die extractartige Masse mit kaltem Wasser ausgezogen. Das Ergotin bleibt dann als ein braunrothes, weder sauer, noch alkalisch reagirendes, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol lösliches bitter schmeckendes Pulver zurück. Es wird von verdünnten Säuren gelöst, und daraus durch Alkalien wieder unverändert niedergeschlagen. Salpetersäure löst es unter Zersetzung mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe auf. Es soll narkotisch und langsam tödtend wirken. *H. K.*

Erinit. — Verschiedene Mineralien sind mit diesem Namen belegt worden:

1) Ein derbes Mineral, wahrscheinlich eine Varietät von Bol, dessen Zusammensetzung nach Thomson sich durch die Formel $(6\,Al_2O_3.\,2\,SiO_3) + (3\,FeO.\,4\,SiO_3) + 16$ aq. ausdrücken lässt.

2) Ein smaragdgrünes Mineral von unbekannter Krystallform, welches sich in Kugeln und nierenförmigen Gestalten mit concentrisch schaliger Absonderung in Begleitung von Olivenit und Kupferglimmer findet. Es zeigt muschligen Bruch, eine Härte zwischen Flussspath und

Digitized by Google

Apatit; specif. Gew. = 4,043. Nach Turner's Analyse besteht es aus $(3CuO.As_2O_5) + (2CuO.aq._2)$. Dieser Erinit ist nach Kühn ein Kupferdiaspor, in welchem Ph_2O_3 durch As_2O_5 vertreten wird. *H. K.*

Erlan, ein unvollkommen krystallinisches Thonerde- und Kalksilicat von grünlich grauer Farbe mit Spuren einer feinblätterigen Textur, welche theils für sich, theils mit Glimmer gemengt, den Erlanfels bildet. Specif. Gew. = 3,0 — 3,1; Härte zwischen Apatit und Feldspath; ist vor dem Löthrohr zu einer klaren Perle ziemlich leicht schmelzbar und löst sich in Borax zu einer grünlichen Perle. *H. K.*

Erlanger Blau syn. mit Berlinerblau.

Erstarren ist: Uebergehen aus dem flüssigen in den festen Körperzustand. *B.*

Erstarrungspunkt. Derjenige Temperaturpunkt einer Flüssigkeit, bei welcher sie fest zu werden beginnt. S. Schmelzpunkt. *B.*

Erucin ist von E. Simon aus dem weifsen Senf erhalten und kommt nach ihm darin fertig gebildet vor. Zerstofsener Senf, mit Wasser befeuchtet und dann mit Aether mehremals ausgezogen, giebt an letzteren die scharfe blasenziehende Substanz ab. Wenn die scharfe extractartige Masse, die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibt, einige Tage an der Luft steht, so bilden sich darin kleine harte Krystallkörner von Erucin, welche nach Behandlung der ganzen Masse mit kaltem Spiritus ungelöst zurückbleiben. Sie werden zur völligen Reinigung vom anhängenden Harz mit verdünnter Kalilauge behandelt, mit Wasser gewaschen und in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst. Während jene verdampfen, fällt es als ein weifses Pulver nieder, welches durch Waschen mit Ammoniak von den letzten Spuren der harzigen Materie befreit werden soll. Das so gereinigte Erucin enthält keinen Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl. Seine chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung sind unbekannt. *H. K.*

Erythreïn s. Erythrinsäure.

Erythrin s. Erythrinsäure.

Erythrinbitter (Pikroerythrin, Amarythrin, Telerythrin). Durch Einwirkung einer Alkalilösung auf Erythrinsäure — Heeren's Erythrin — bei gehindertem Luftzutritt entsteht aus derselben nach Heeren eine eigenthümliche bitter schmeckende Substanz, welche er Erythrinbitter nannte. Er stellte dasselbe dar durch Kochen der Erythrinsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so dass durch die gebildeten Dämpfe der Zutritt der Luft gehindert wurde. Bei fortgesetztem Kochen entwich alles Ammoniak, und beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb das Erythrinbitter als eine braune extractförmige Masse zurück, die einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack besafs, und sich in Wasser leicht auflöste. Bei wiederholtem Auflösen und Abdampfen färbt es sich durch den Einfluss der Luft immer dunkler braun; in Berührung mit Luft und Ammoniak bildet es Flechtenroth.

Schunck hat später diesen bitter schmeckenden Körper in reinerer Form dargestellt und ihn Pikroerythrin oder Pikroerythrinsäure genannt. Nach seiner Analyse besteht er aus 52,51 Proc. Koh-

Digitized by Google

lenstoff, 6,08 Proc. Wasserstoff und 41,41 Proc. Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{34}H_{48}O_{20}$ herleitet. Bei seiner Bildung ist nach Schunck das Alkali ohne Einfluss, er entsteht vielmehr aus der Erythrinsäure durch blofse Behandlung mit heifsem Wasser, indem dieselbe dabei die Bestandtheile von 5 At. Wasser aufnimmt. Seine Versuche und das Verhalten der Erythrinsäure zu Alkalien machen es wahrscheinlich, dass Heeren's Erythrinbitter ein Gemenge war von Orcin, Pikroerythrin und einem durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft aus letzterem gebildeten braunen Körper. Von ähnlicher Natur ist das Amarythrin von Kane, während der Körper, den Kane Telerythrin nannte, wahrscheinlich mit dem Pikroerythrin identisch ist (s. den Art. Erythrinsäure). Man löst, um das Pikroerythrin darzustellen, Erythrinsäure in siedendem Wasser auf, und lässt die Flüssigkeit kochen, bis sie beim Erkalten keine Erythrinsäure mehr absetzt. Sie lässt dann beim Verdampfen eine klebrige Masse von brauner Farbe und bittersüfsem Geschmack zurück, die nach einiger Zeit eine krystallinische Beschaffenheit annimmt. Man behandelt dieselbe mit kleinen Antheilen kalten Wassers, welches die braun färbende Substanz auflöst mit Zurücklassung von Pikroerythrin. Als Nebenproduct erhält man es bei der Darstellung der Erythrinsäure, indem man die wässerige Flüssigkeit, aus welcher diese sich abgesetzt hat, zur Trockne verdampft, und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, welches Orcin und die braune Substanz auszieht. Um es möglichst rein zu erhalten, wird es wieder in etwas heifsem Wasser aufgelöst, und diese Lösung mit thierischer Kohle behandelt, worauf es nach dem Filtriren und Abdampfen als eine gelbliche Masse zurückbleibt, die nach einiger Zeit weifs und krystallinisch wird. Vielleicht ist es auch ein Bestandtheil der *Roccella tinctoria*, wenigstens ist es nach Schunck in dem weingeistigen Auszuge derselben enthalten.

Das Pikroerythrin bildet eine weifse krystallinische Masse, keine deutliche Krystalle. Es besitzt einen stark bitteren, nicht unangenehmen Geschmack, und wird von Wasser, Alkohol und Aether (Kane's Telerythrin löst sich nicht in Aether) aufgelöst. In kaltem Wasser ist es jedoch schwer löslich, obschon es aus der Auflösung in heifsem Wasser durch Abkühlung derselben sich nicht ausscheidet. Seine Lösungen röthen Lackmus. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser oder Alkohol erleidet es keine Veränderung. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann unter Bildung von Orcin, welches sich verflüchtigt. Von Alkalien, Kalk- und Barytwasser wird es aufgelöst; heim Kochen damit zersetzt es sich unter Bildung von Kohlensäure und Orcin. Mit Eisenchlorid färbt seine Lösung sich tief purpurroth. Seine wässerige Auflösung wird durch Bleizucker nicht gefällt, giebt aber mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, welcher nach der Analyse von Schunck 15,51 Proc. Kohlenstoff, 1,85 Proc. Wasserstoff, 13,70 Proc. Sauerstoff und 68,94 Proc. Bleioxyd enthält, wonach er die Zusammensetzung $C_{34}H_{48}O_{20} + (PbO)$ besitzen soll (?). An der Luft erleidet das Pikroerythrin keine Veränderung. Seine alkalische Auflösung nimmt aber an der Luft nach und nach eine rothe Farbe an. Es reducirt das Goldchlorid, wenn es in wässeriger Auflösung damit gekocht wird, und bewirkt bei Zusatz von Ammoniak in salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, aus welchem durch Erhitzen metallisches Silber ausgeschieden wird. *Schn.*

Erythrinroth s. Erythrinsäure.

Digitized by Google

Erythrinsäure, Erythrin. Bestandtheil der *Roccella tinctoria* (*Lich. Roccella L.?*) und wahrscheinlich anderer verwandter Flechten-Species. Entdeckt von Heeren, näher untersucht von Schunck [1]). Nach Letzterem ist die

Formel der krystallisirten Säure . . $= C_{34}H_{38}O_{15}$
» des erythrinsauren Bleioxyds $= C_{34}H_{30}O_{11} + 4\,PbO$
» des Erythrinsäure-Aethers . $= C_{34}H_{36}O_{14} + C_4H_{10}O$.

Diese Formeln sind abgeleitet aus folgender durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung:

	Erythrinsäure.		Erythrinsaures Bleioxyd.		Erythrinsäure-Aether.	
Kohlenstoff .	58,78	58,70	27,68	26,97	60,65	60,72
Wasserstoff .	5,20	5,55	2,12	2,19	6,13	6,14
Sauerstoff .	36,02	35,75	11,04	11,72	33,22	33,14
Bleioxyd .	—	—	59,16	59,12	—	—

Nach Schunck, welcher die *Roccella tinctoria var. fuciformis* zur Darstellung der Erythrinsäure benutzte, erhält man dieselbe durch Ausziehen der zerkleinerten Flechte mit kochendem Wasser. Beim Erkalten des Auszuges scheidet sie sich als flockig-krystallinische Masse ab, die man mit etwas kaltem Wasser wäscht, und dann in heifsem Alkohol auflöst, aus welchem beim Abkühlen die reine Säure krystallisirt. Die wässerige Flüssigkeit, aus welcher die Erythrinsäure sich abgeschieden hat, enthält Erythrinbitter (s. d. Art.) aufgelöst. Aufserdem ist Orcin darin enthalten. Die mit Wasser ausgezogene Flechte enthält neben anderen Substanzen die Roccellsäure (s. d. Art. Roccellsäure und Roccella).

Die Erythrinsäure krystallisirt aus ihrer Auflösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in feinen sternförmig gruppirten Nadeln. Durch Wasser wird sie in Form einer Gallerte daraus abgeschieden. Sie ist vollkommen farblos, ohne Geruch und Geschmack. Ihre Lösungen röthen Lackmus. Von kochendem Wasser bedarf sie 240 Thle. zur Auflösung, beim Erkalten scheidet sie sich in Flocken oder als krystallinisches Pulver gröfstentheils wieder daraus ab. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in Erythrinbitter oder Pikroerythrin. Alkohol löst sie in gröfserer Menge, bildet aber, wenn man die Lösung einige Zeit kocht, Erythrinsäure-Aether. Auch von Aether wird sie aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und giebt ein ölähnliches Destillat, welches später krystallinisch erstarrt und aus Orcin besteht.

In Berührung mit Basen erleidet sie dieselbe merkwürdige Zersetzung, wie die Lecanorsäure, mit welcher sie nach den Analysen gleichwohl nicht identisch ist. Sie löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien, wie in Baryt- und Kalkwasser, leicht auf, und wird durch eine Säure, wenn man diese bald nach der Auflösung hinzufügt, unverändert in Form einer Gallerte wieder gefällt. Kocht man aber die Auflösung, oder lässt man sie einige Zeit stehen, so wird die Erythrinsäure zersetzt, und es bilden sich aus ihr Kohlensäure und Orcin. Bei Anwendung von Barytwasser entsteht beim Kochen ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, und aus der Flüssigkeit erhält man, nachdem

[1]) Journ. f. Chem. u. Physik v. Schweigger. Bd. LIX. S. 313. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 25, Bd. XLVIII. S. 1 u. Bd. LXI. S. 64.

Digitized by Google

der überschüssige Baryt durch Kohlensäuregas entfernt worden, durch Abdampfen reines krystallisirtes Orcin. Aus 1 At. Erythrinsäure und den Bestandtheilen von 3 At. Wasser entstehen hierbei nach Schunck 2 At. Kohlensäure und 2 At. wasserhaltiges Orcin (= $C_{16}H_{22}O_7$).

Die weingeistige Auflösung der Erythrinsäure wird durch Eisenchlorid tief purpurroth gefärbt, und verhindert die Fällung desselben durch Ammoniak. Durch eine Auflösung von Bleizucker in Alkohol wird sie nicht gefällt, mit einer weingeistigen Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie dagegen einen weifsen Niederschlag, welcher, im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, die oben angegebene Zusammensetzung hat. Die Ammoniak-Auflösung färbt sich an der Luft rasch dunkel- oder purpurroth; sie bewirkt in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird und einen Silberspiegel bildet. Die Aether-Verbindung der Erythrinsäure entsteht schon durch blofses Kochen der Säure mit Alkohol, und bildet sich auf diese Weise so leicht, dass man durch Ausziehen der Roccella mit kochendem Alkohol fast nur Erythrinsäure-Aether erhält. Aus der Alkohol-Auflösung krystallisirt derselbe bei langsamer Verdunstung in prismatischen Nadeln. Er ist auch in Aether und in kochendem Wasser auflöslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln und Blättchen. Kocht man ihn mit Wasser in gröfserer Menge, als dieses auflösen kann, so schmilzt er und bildet ölige Tropfen, die in Wasser zu Boden sinken. Er ist anfangs geschmacklos, bringt aber nach einiger Zeit auf der Zunge eine brennende Empfindung hervor. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich fast vollständig und bildet ein Destillat, welches wieder krystallinisch erstarrt. Gegen Basen verhält er sich wie eine schwache Säure. Von reinen und kohlensauren Alkalien, wie von Baryt- und Kalkwasser, wird er aufgelöst, und durch Säuren wieder gefällt. Seine Auflösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Durch Kochen mit Alkalien wird er zersetzt in Alkohol und Erythrinsäure, die ihrerseits wieder in Kohlensäure und Orcin zerfällt.

Nach Heeren wird die Erythrinsäure, von ihm Erythrin genannt, dargestellt durch Ausziehen der Flechte entweder mit heifsem Alkohol oder mit Ammoniak. Im ersteren Fall darf die Mischung nicht bis zum Kochen erhitzt werden, weil dabei aus dem Erythrin durch Einwirkung des Alkohols ein anderer Körper entsteht, den Heeren Pseudoerythrin nennt, der aber nach den angeführten Versuchen von Schunck offenbar nichts Anderes als Erythrinsäure-Aether ist. Der heifs filtrirte weingeistige Auszug wird mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, wodurch sie sich trübt durch Ausscheidung von Roccellsäure und grüner Flechtensubstanz. Um diese Substanzen vollständiger abzuscheiden, erhitzt man sie bis zum Kochen, und fügt geschabte Kreide hinzu, bis der fein vertheilte Niederschlag sich zu Flocken vereinigt. Das Erythrin bleibt dabei aufgelöst, und scheidet sich aus der heifs filtrirten Flüssigkeit als bräunliches Pulver ab. Durch Auflösung in warmem Alkohol, Behandlung mit thierischer Kohle und Krystallisation wird es rein erhalten. Die beste Methode, das Erythrin auszuziehen, ist indess nach Heeren die Behandlung der Flechte mit Ammoniak, welches man im concentrirten Zustande einige Zeit auf dieselbe wirken lässt. Der Ammoniak-Auszug wird mit Wasser vermischt,

Digitized by Google

durch Fällung mit Chlorcalcium von Roccellsäure befreit, und dann heifs mit überschüssiger Salzsäure vermischt, wodurch das Erythrin als eine gelbliche gallertähnliche Masse ausgeschieden wird. Erhitzt man diese mit der Flüssigkeit, so löst sie sich wieder auf, und durch Abkühlung erhält man dann pulverförmiges Erythrin, welches auf angegebene Art gereinigt werden kann.

Das so dargestellte Erythrin besitzt nach der Beschreibung von Heeren wesentlich dieselben Eigenschaften wie die Erythrinsäure von Schunck, so dass an der Identität beider wohl nicht zu zweifeln ist. Es ist jedoch unlöslich in Aether, und bedarf nur 170 Thle. kochenden Wassers zur Auflösung. Von 89procentigen Alkohol erfordert es, um sich aufzulösen, bei gewöhnlicher Temperatur 22½ Thle., bei Siedhitze 2,29 Thle.; beim Erkalten trübt sich diese Auflösung und erhält ein dem Mörtel ähnliches Ansehen. Es ist auch in heifser Essigsäure löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur wird es flüssig, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer harten brüchigen Masse. Durch Behandlung mit Alkalien verwandelt es sich in eine bitter schmeckende Substanz (s. Erythrinbitter); bei Zutritt der Luft entsteht dabei eine braun gefärbte Materie. Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff entsteht aus dem Erythrin ein oder mehrere Körper von rother Farbe, auf deren Bildung die Fabrikation der Orseille beruht, und welche die färbende Materie derselben ausmachen. Es ist wahrscheinlich, dass das Erythrin sich hierbei zunächst in Kohlensäure und Orcin zersetzt, nnd dass letzteres hierauf in einen rothen Körper sich verwandelt, welcher hiernach nichts Anderes als Orceïn seyn würde. Die Versuche von Heeren, nach denen aus dem Erythrin verschiedene Körper zu entstehen scheinen, machen dies jedoch zweifelhaft, uud müssen deshalb hier angeführt werden. Lässt man das Erythrin mit seinem 20fachen Gewicht Wasser und Zusatz von etwas Ammoniak an einem warmen Ort bei Luftzutritt stehen, so nimmt sie rasch eine gelbliche Farbe an, die immer dunkler wird und zuletzt in ein dunkles Weinroth übergeht, worauf sie sich nicht weiter verändert. Die Flüssigkeit enthält dann drei verschiedene Körper, Flechtenroth, Erythreïn, Erythrinroth, eine gelbe und eine weinroth gefärbte Materie. Man verdunstet sie, bis sie sich zu trüben beginnt, und fügt ihr dann Stücke von kohlensaurem Ammoniak hinzu; dieses bringt, indem es sich auflöst, einen Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung von Flechtenroth und der gelben Materie seyn soll, die in salzhaltigem Wasser nicht auflöslich ist, weshalb sie auch durch Kochsalz und andere Salze ausgeschieden wird. Diese Eigenschaft besitzt nach Kane auch das aus der Orseille dargestellte Orceïn (s. Orseille und Orceïn). Nach dem Trocknen hat dieser Niederschlag eine kastanienbraune Farbe, beim Reiben mit einem glatten Körper nimmt er eine gelbe Farbe und Metallglanz an. Von Wasser wird er, auch wenn dieses Ammoniak enthält, nicht wieder aufgelöst, mit Alkohol bildet er dagegen eine carmoisinrothe Lösung. Wird diese Lösung verdampft, und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, so löst das Flechtenroth sich darin auf, mit Zurücklassung der gelben Substanz, von welcher nichts weiter bekannt ist, als dass sie schon in einer Temperatur, die das Flechtenroth noch nicht zersetzt, zerstört wird. Die Ammoniak-Auflösung giebt durch Verdunsten das Flechtenroth als eine

Digitized by Google

Masse von dunkelrother in's Violette sich ziehender Farbe, die in Wasser wenig auflöslich ist. Mit Alkohol bildet es eine Lösung von tief carmoisinrother Farbe, und bleibt nach dem Verdunsten als eine ebenso gefärbte firnissähnliche Masse zurück, die einen metallähnlichen Glanz besitzt. In Aether ist es unlöslich. Reine und kohlensaure Alkalien lösen es mit prächtig violetter Farbe. Die Auflösung in Ammoniak wird beim Verdunsten trübe und schmutzig weinroth, nimmt aber auf Zusatz von Ammoniak ihre frühere Farbe wieder an. Durch Säuren wird es aus der Alkali-Lösung als tief carmoisinrothes Pulver gefällt. Schwefelwasserstoff entfärbt seine Lösung; durch Sättigung mit einem Alkali oder Austreiben des Gases durch Wärme stellt sich die Farbe wieder her. — Der dritte Körper, welcher nach Heeren bei der Umwandlung des Erythrins entsteht, ist eine Materie von weinrother Farbe, die beim Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak aufgelöst bleibt, und durch Abdampfen aus derselben erhalten wird. Vielleicht ist sie mit dem Azoerythrin von Kane (s. Orseille) der Hauptsache nach identisch. Sie geht durch fernere Einwirkung von Luft und Ammoniak nicht in Flechtenroth über, kann aber dadurch in Flechtenroth verwandelt werden, dass man sie vorsichtig erhitzt, bis sie halb geschmolzen ist, wobei sie einen eigenthümlichen Geruch entwickelt, und sogleich eine reinere dunkelrothe Farbe annimmt. Diese Umwandlung erfolgt unabhängig von dem Zutritt der Luft.

Durch Ausziehen der *Roccella tinctoria* mit kochendem Alkohol und Behandlung des Auszuges mit Kreide, wie zur Darstellung des Erythrins, erhielt Heeren das Pseudoerythrin, so genannt, weil es gleich dem Erythrin sich in Flechtenroth verwandeln kann. Die Eigenschaften, welche Heeren von diesem Körper angiebt, sind ganz die des Erythrinsäure-Aethers. Nach der Analyse von J. L., mit welcher auch die Analysen von Kane, so wie von Rochleder und Heldt nahe übereinstimmen, enthält es 60,81 Proc. Kohlenstoff, 6,334 Proc. Wasserstoff und 32,856 Proc. Sauerstoff. Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Erythrinsäure-Aethers. Rochleder und Heldt fanden überdies, dass das Pseudoerythrin beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Weingeist, Kohlensäure und Orcin zersetzt wird, wonach also seine Identität mit Erythrinsäure-Aether unzweifelhaft zu seyn scheint. Nach Angaben dieser Chemiker soll indess auch der Lecanorsäure-Aether mit Pseudoerythrin identisch seyn, was voraussetzen würde, entweder dass Erythrinsäure und Lecanorsäure identische Substanzen sind, was aber nach den Analysen nicht der Fall ist, oder dass die Lecanorsäure vor ihrer Umwandlung in die Aether-Verbindung in Erythrinsäure übergehe. Fernere Versuche müssen hierüber noch Aufschluss geben. Das Pseudoerythrin krystallisirt nach Heeren in grofsen farblosen Blättern und Nadeln. Von 60procentigem Alkohol bedarf es bei 0° sein 5faches Gewicht zur Auflösung. Etwas über 120° erhitzt, schmilzt es zu einem farblosen Oel, welches wieder zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt. Es kann kein Erythrinbitter bilden, und färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft braun. Die Umwandlung in Flechtenroth bei Gegenwart von Luft und Ammoniak erleidet es weit langsamer als das Erythrin.

Kane hat aus der *Roccella tinctoria* einen Körper dargestellt, den er Erythrylin nannte, und der zwar wahrscheinlich Erythrinsäure

Digitized by Google

war, jedoch nach Kane's Analyse, wenn sie richtig ist, noch einen anderen Körper enthalten haben muss. Er extrahirte die Flechte bei 60° mit Weingeist, verdampfte den Auszug im Wasserbade zur Trockne, und behandelte den Rückstand mit kochendem Wasser, so lange dieses noch etwas auflöste. Der in Wasser unlösliche Antheil wurde mit schwacher erwärmter Kalilauge ausgezogen, worin er sich fast gänzlich auflöste. Salzsäure bewirkte in dieser Lösung einen grünlich gelben Niederschlag, der dann in ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst wurde. Durch Fällung dieser Lösung mit Chlorcalcium wurde die Roccellsäure, und darauf durch Vermischen der filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure das Erythrylin abgeschieden. Dasselbe hat nach Kane's Beschreibung zwar im Allgemeinen die Eigenschaften der Erythrinsäure, ist jedoch unlöslich sowohl in heifsem wie in kaltem Wasser und enthält nach dem Mittel zweier von Kane ausgeführter Analysen 67,44 Proc. Kohlenstoff, 8,25 Proc. Wasserstoff und 24,31 Proc. Sauerstoff. Der wässerige Auszug des weingeistigen Flechtenextracts setzte beim Erkalten schöne der Borsäure ähnliche Krystalle ab. Diese werden von einem Körper gebildet, den Kane Erythrin nennt, der aber hauptsächlich aus Heeren's Pseudoerythrin besteht, mit dessen Zusammensetzung auch Kane's Analyse übereinstimmt. Nach längerem Kochen seiner wässerigen Auflösung scheidet er sich indess beim Erkalten nicht wieder ab, und die Flüssigkeit nimmt dabei eine braune Farbe und einen bittern Geschmack an. Die Flüssigkeit, aus welcher er sich absetzte, liefs beim Verdunsten einen braunen, extractförmigen, bitter schmeckenden Rückstand, *Kane's* Amarythrin. Wurde dieser in concentrirter Auflösung einige Zeit an der Luft stehen gelassen, so bildeten sich darin in grofser Menge feine körnige Krystalle von süfslich bitterm Geschmack, die durch Waschen mit kleinen Antheilen Alkohols ganz weifs wurden. Diese Substanz nannte Kane Telerythrin; sie scheint mit dem Pikroerythrin von Schunck (s. Erythrinbitter) identisch zu seyn, enthält jedoch nach Kane 45,07 C, 3,72 H u. 51,21 O. *Schn.*

Erythrodanum s. Krapp.

Erythrogen. Dieser Name (geb. aus ἐρυθρός, roth und γίγνομαι, werden) wurde zwei Körpern beigelegt, deren Existenz noch zweifelhaft ist. Bizio's [1]) *Erythrogéne* ist eine krystallinische Substanz, welche er aus der Galle einer an Gelbsucht gestorbenen Person abgeschieden zu haben vorgiebt. Als ausgezeichnetste Eigenschaft desselben führt er an, dass ihre Verwandtschaft zum Stickstoff so grofs sey, dass dieser nicht allein aus der Luft aufgenommen werde, sondern Salpetersäure soll unter Abscheidung von Sauerstoff und Ammoniak unter Wasserstoffentwickelung davon zersetzt werden; — Angaben, die zu ungewöhnlich sind, als dass man ihnen Glauben schenken dürfte. — Hope [2]), welcher eine Untersuchung über die Farbstoffe der Blumenblätter anstellte, bezeichnete mit demselben Namen einen in diesen vermutheten farblosen Körper, welcher durch Säuren roth gefärbt wird. er wurde nicht abgeschieden, sondern seine Existenz nur aus Reactionen gefolgert. *Str.*

---

[1]) N. Journ. für Chem. u. Ph. N. R. Bd. VII. S. 120. Schweigg. Journ. XXXVII. S. 110.

[2]) Journ. f. pract. Chem. Bd. X. S. 269.

Digitized by Google

Erythroleïn s. Lackmus.

Erythroleïnsäure s. Orseille.

Erythrolitmin s. Lackmus.

Erythrophyll s. Blattroth Thl. I. S. 807.

Erythroprotid, $C_{13}H_{16}N_2O_5$ (Mulder), eine mit rother Farbe in Wasser lösliche extractartige Materie, welche durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Protein neben Ameisensäure, Ammoniak, Leucin und Protid gewonnen wird. Die mit Kali behandelte Proteinlösung mit Schwefelsäure gesättigt und destillirt, giebt Ameisensäure. Nach Entfernung des schwefelsauren Kali's durch Krystallisation bleibt ein braunrothes Extract zurück. Alkohol zieht aus diesem eine krystallinische Substanz, die Leucine, aus. Nach dem Erkalten des Alkohols scheidet sich ein rothes Extract ab, welches durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Durch Schwefelwesserstoff zerlegt, wird das Erythroprotid frei. *F.*

Erythroretin, geb. aus ἐρυθρός, roth und ῥητίνη, Harz. Mit diesem Namen bezeichneten Döpping und Schlossberger[1]) einen in der Rhabarber vorkommenden gelben harzartigen, in Aether löslichen Körper, von Berzelius Rhabarber-Alphaharz genannt, welcher einen Hauptbestandtheil der Rhabarber ausmacht und ihre Reaction mit Alkali bedingt. — Darstellung und Eigenschaften. s. Rhabarber.

Erythrylin s. Erythrinsäure. *Str.*

Erytrarsin s. Kakodylchlorür.

Erze nennt man die natürlich vorkommenden Verbindungen solcher Metalle, deren Oxyde keine Alkalien oder Erden bilden. Die Vererzungsmittel, d. h. die mit diesen Metallen verbunden vorkommenden Stoffe, sind sehr verschiedenartiger Natur, am gewöhnlichsten Schwefel, Arsenik und Sauerstoff. Die Trennung dieser vererzenden Stoffe von den Metallen bildet die Hauptaufgabe des Hüttenmannes. — Man findet Erze in fast jeder Formation (s. d.) der Erdrinde, und es ist wahrscheinlich, dass das Erdinnere einen noch gröfseren Reichthum derselben besitzt. Dies lässt sich aus dem hohen spec. Gewicht der ganzen Erdmasse (etwa = 5) im Vergleiche zum durchschnittlichen spec. Gewicht der in der Erdkruste am häufigsten vorkommenden Gebirgsarten schliefsen, welches gewiss nicht höher als etwa = 3 anzunehmen seyn dürfte. Bei der Annahme eines ehemaligen Flüssigkeits- oder doch Weichheits-Zustandes unserer Erde, lässt sich eine solche Zunahme des Erzgehaltes nach dem Erdinneren leicht erklären, indem dieselbe alsdann blofs als eine sehr natürliche Folge der Anordnung verschiedener Mineralsubstanzen nach ihrer verschiedenen specifischen Schwere betrachtet werden kann. Was die Vertheilung der Erze in dem uns bekannten Theile der Erdrinde betrifft, so erscheint dieselbe als eine sehr unregelmäfsige. Während in vielen, weit ausgedehnten Gegenden bis jetzt fast keine Spur von Erzgehalt in den Gebirgsarten aufgefunden werden konnte, giebt es andere Gegenden, in denen, zuweilen auf einem sehr geringen Areale, ein aufserordentlicher Metallreichthum zusammengehäuft ist. Nur so viel lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass die älteren Formationen im Allgemeinen erzrei-

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. L. S. 196.

Digitized by Google

cher sind als die neueren. Gneus, Granit und Thonschiefer schliefsen meist die reichsten Erzfundstätten ein. Nach ihrer äufseren Form, ohne Rücksicht auf das Genetische, lassen sich sämmtliche Erzfundstätten in folgende drei Hauptklassen sondern: 1) Lager (s. d.), 2) Gänge (s. d.), 3) Nieren (s. d.). *Th. S.*

Eschel s. Smalte.

Eschscholzia californica, eine auf der Westküste Nordamerika's einheimische, zu der Familie der Papaveraceen gehörende Pflanze, wurde von Walz [1]) untersucht. Aufser den in Vegetabilien gewöhnlicher vorkommenden Suhstanzen fand er darin drei eigenthümliche Pflanzenalkalien, deren Darstellung er beschrieben, die aber noch nicht näher untersucht und deshalb noch nicht mit Namen belegt sind. Um sie abzuscheiden, verfährt man folgendermafsen:

1) Alkaloid, welches mit Säuren rothe Salze giebt. Die getrocknete Wurzel wird vollständig mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der filtrirte rothgelbe Auszug verdampft, bis er etwa das Vierfache der angewandten Wurzel beträgt. Man fällt mit Ammoniak, wäscht und trocknet den violetten Niederschlag bei gelinder Wärme und zieht ihn vollständig mit Aether aus. In den ätherischen Auszug wird Chlorwasserstoff geleitet, so lange ein hochrother Niederschlag entsteht, dieser wird gesammelt, mit Aether gewaschen und in Wasser, welches ein Harz zurücklässt, gelöst, worauf die schön blutrothe Lösung von Neuem mit Ammoniak gefällt wird. Diese letzteren Operationen werden wiederholt, bis endlich das vom Ammoniak-Niederschlage *abfiltrirte* Waschwasser farblos und geschmacklos abläuft. Auf diese Weise gereinigt bildet es ein grauweifses, schwach violettes Pulver, welches sich mit Säuren zu krystallisirbaren hochrothen Salzen verbindet.

2) Scharfes weifses, in Alkohol lösliches Alkaloid. Es wird auf ähnliche Weise aus dem Kraute ausgezogen wie das erstere Alkaloid aus der Wurzel. Der filtrirte Auszug wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag so lange mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft, darauf bei gelinder Wärme getrocknet und in Aether gelöst, wodurch ein Farbstoff abgeschieden wird. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in Essigsäure gelöst, wiederum mit Ammoniak gefällt und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag löst man darauf so oft in Essigsäure und fällt ihn mit Ammoniak, bis endlich das Waschwasser ungefärbt erscheint, oder man digerirt die essigsaure Lösung mit Kohle, wodurch der letzte Rest des Farbstoffs entfernt wird. Es bildet ein weifses in Alkohol und Aether lösliches Pulver; für sich ist es geschmacklos, die Lösungen aber, so wie die Salze haben einen sehr bittern, und scharfen Geschmack.

3) Bitteres weisses, in Wasser lösliches, mit Schwefelsäure violett werdendes Alkaloid. Es ist in den wässerigen Auszügen, aus welchen die beiden vorhergehenden Alkaloide durch Ammoniak gefällt wurden, enthalten und wird aus diesen, nachdem sie durch Essigsäure vollständig neutralisirt sind, durch Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, mit Kalkhydrat und Alkohol von 0,840 spec. Gewicht angerührt und so oft mit neuen Quantitäten von Alkohol digerirt, als dieser noch etwas aufnimmt.

---

[1]) Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. VII. S. 282 und VIII. S. 147. 209.

Digitized by Google

In die alkalisch reagirenden Auszüge wird Kohlensäuregas geleitet, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft und aus diesem das letztere Alkaloid mit heifsem Wasser ausgezogen, wobei die vorhergehenden ungelöst zurückbleiben. Der wässerige Auszug wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in Aether gelöst, welcher eine geringe Menge von Farbstoff zurücklässt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt dies Alkaloid als krystallinische, in der Wärme zerfliefsende Masse zurück. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und hat einen starken ekelhaften Geschmack. Mit Säuren bildet es Salze, welche leicht in Wasser löslich sind, und welche selbst bei 100facher Verdünnung noch durch Schwefelsäure prachtvoll violett gefärbt werden. Aus den verdünnten Salzlösungen wird es durch Ammoniak nicht gefällt, in concentrirten entsteht dadurch ein voluminöser flockiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen als weifses Pulver erscheint und schon bei gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse zusammenschmilzt. *Str.*

Esdragonöl. Formel: $C_{32}H_{42}O_3$ (Laurent.). Das ätherische Oel von *Artemisia Dracunculus*, aus den frischen Blättern dieser Pflanze durch Destillation mit Wasser dargestellt, ist ein Gemenge mehrerer flüchtigen Oele. Eins derselben, welches die vorstehend angegebene Zusammensetzung besitzt, erhält man im ungemengten Zustande, wenn man das rohe Oel nach dem Entwässern durch Chlorcalcium der Destillation unterwirft, und dabei den Antheil, welcher bei 206° übergeht, für sich sammelt und wiederholt rectificirt, bis die Flüssigkeit einen constanten Siedepunkt von 206° zeigt. Es scheint in dem rohen Oel, welches bei 200° zu sieden beginnt, mit einem flüchtigeren und einem weniger flüchtigen Oel gemengt zu seyn. Es bildet ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von 0,945 spec. Gewicht, und besitzt einen ähnlichen Geruch und Geschmack wie das rohe Oel. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist = 8,39, wonach in demselben 32 Vol. Kohlengas, 42 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Sauerstoffgas zu 4 Vol. condensirt sind. Gerhardt [1]) fand dagegen die Dampfdichte = 5,33, was ebenfalls der Condensation zu 4 Vol. entspricht, wenn, wie Gerhardt annimmt, die Formel $C_{20}H_{24}O_2$ die Zusammensetzung des Esdragonöls ausdrückt, nach welcher es mit dem Fenchelstearopten gleich zusammengesetzt sein würde. Der nach dieser Formel berechnete Wasserstoffgehalt beträgt indess nur 8,08 Proc., während das Esdragonöl nach Laurent und Gerhardt 8,8 Proc. Wasserstoff enthält, was Gerhardt indess von der Einmischung eines Kohlenwasserstoffs ableitet. Durch Vermischen mit rauchender Schwefelsäure bildet es eine gepaarte Säure, von noch unbekannter Zusammensetzung. Mit Salpetersäure behandelt giebt es Esdragonsäure (s. d. Art.) und andere Producte. An der Luft und durch Alkalien erleidet es keine Veränderung. Wird es mit Chlorgas behandelt, so entweicht Salzsäure, und nach beendeter Einwirkung des Chlors erhält man ein farbloses Oel von der Consistenz des Terpenthins, welches nach der Analyse 39,9 Proc. Kohlenstoff, und 3,5 Proc. Wasserstoff enthält, wonach Laurent, ohne den Chlorgehalt bestimmt zu haben, für dasselbe die Formel $C_{32}H_{32}O_3Cl_{14} = C_{32}H_{32}Cl_{10}, O_3 + Cl_4$ annimmt, und es Dragonylchlorür nennt. Behandelt man dieses Oel bei Siedhitze mit einer Auflösung von

[1]) Compt. rend. Mai 1845.

Digitized by

Kali in Alkohol, so verwandelt es sich in ein anderes dickflüssiges Oel, welches Laurent Chlorodragonyl nennt, und welchem er die Formel $C_{32}H_{30}Cl_{12},O_3$ beilegt, wonach es aus dem vorigen durch Austreten von 1 Aeq. Salzsäure entstehen würde. Die Analyse dieses Oels, in welcher der Chlorgehalt nicht bestimmt wurde, gab 42,5 Proc. Kohlenstoff und 3,4 Proc. Wasserstoff. *Schn.*

Esdragonsäure, Dragonsäure. Von Laurent entdeckt. Entsteht aus dem Esdragonöl durch Einwirkung von Salpetersäure. Identisch mit Anisinsäure (s. d. Art. Fenchelstearopten). Formel der krystallisirten Säure: $C_{16}H_{14}O_5 + aq.$) oder nach Laurent, der sie als eine zweibasische Säure betrachtet, $C_{32}H_{28}O_7,O_3 + 2\,aq.$

Um diese Säure darzustellen, wird Esdragonöl mit einer geringen Menge Wasser gemischt, und das Gemisch gelinde erwärmt, worauf man nach und nach das dreifache Gewicht des Oels gewöhnlicher Salpetersäure hinzufügt. Nach beendeter Einwirkung der Säure, bei welcher leicht eine heftige Reaction entsteht, erstarrt die Mischung zu einer braunen, harzähnlichen, etwas krystallinischen Masse, die man durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit. Sie wird dann mit verdünnter wässeriger Ammoniaklösung ausgekocht, wobei ein Theil ungelöst bleibt, den man aufs Neue mit Salpetersäure behandeln kann. Die ammoniakalische Lösung enthält neben Esdragonsäure zwei andere krystallisirbare Säuren und einen braunen harzähnlichen Körper aufgelöst. Um diesen zu entfernen, wird die Flüssigkeit bis zur syrupartigen Consistenz abgedampft, wobei er das Ammoniak, welches ihn aufgelöst erhielt, verliert, und sich gröfstentheils ausscheidet, während die Ammoniaksalze der drei Säuren, wenn das Abdampfen in gelinder Wärme geschieht, unzersetzt bleiben. Die Masse wird hierauf, um die Ammoniaksalze aufzulösen, mit Wasser ausgekocht, wobei zugleich noch ein Antheil des Harzes sich auflöst, der durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen und zuletzt durch Behandlung mit thierischer Kohle entfernt werden muss. Die entfärbte Flüssigkeit wird nun, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, wobei esdragonsaures Ammoniak in rhombischen Tafeln sich ausscheidet, während die Salze der beiden anderen Säuren (s. u.) aufgelöst bleiben. Um aus dem Ammoniaksalz, nachdem es durch wiederholtes Auflösen und Krystallisation gereinigt wurde, die Esdragonsäure abzuscheiden, löst man es in einem siedenden Gemisch von Alkohol und Wasser auf, und setzt eine hinreichende Menge Salpetersäure hinzu, worauf die Säure beim Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, am besten nach vorhergegangener Sublimation, wird sie vollkommen rein erhalten.

Die Esdragonsäure bildet farblose Krystalle, die oft eine beträchtliche Gröfse haben, und deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist. Sie ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie schmilzt bei 175° ohne Zersetzung, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie in schneeweifsen Nadeln.

Mit den Basen bildet sie Salze, in denen das Wasseratom durch 1 Aeq. der Base ersetzt ist. Das Ammoniaksalz krystallisirt in tafelförmigen geraden rhombischen Prismen, enthält kein Krystallwasser, und

Digitized by Google

verliert alles Ammoniak, wenn es im luftleeren Raum auf 80° bis 100° erhitzt wird. Das Barytsalz entsteht als schwerlöslicher, aus rhombischen Blättchen bestehender Niederschlag, wenn man die Auflösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum mischt. Die Salze von Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Manganoxydul, Kalk- und Thonerde werden auf ähnliche Weise in mikroskopischen Nadeln ausgeschieden. Das Eisenoxydsalz bildet kleine nadelförmige Krystalle, das Kupfersalz einen blauweifsen Niederschleg. Die Salze von Kali und Natron sind dem Ammoniaksalz ähnlich. Die Verbindungen mit Aethyl- und Methyloxyd s. b. Anisinsäure im Art. Fenchelstearopten.

Durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlor oder Brom auf Esdragonsäure entstehen folgende von Laurent entdeckte Verbindungen:

Nitrodragonasinsäure. Formel: $C_{32}H_{26}(N_2O_4)O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent). Berzelius betrachtet sie als eine Verbindung von Dragonsäure mit der nachstehend beschriebenen Säure, nach der Formel: $(C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + \text{aq.}) + (C_{16}H_{14}O_5 + \text{aq.})$, und ihre Verbindungen mit Basen als Doppelsalze dieser beiden Säuren.

Diese Säure entsteht, ebenso wie die Nitrodragonesinsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Esdragonsäure. Sie ist nebst etwas Nitrodragonesinsäure in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Darstellung der Esdragonsäure nach der Krystallisation des Ammoniaksalzes derselben als Mutterlauge übrig bleibt. Man verdunstet dieselbe zur Syrupdicke, mischt sie dann mit Weingeist, und erhitzt zum Sieden, bis Alles gelöst ist, worauf beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, welcher hauptsächlich aus dem Ammoniaksalze der Nitrodragonasinsäure besteht, und von welchem durch theilweises Verdunsten und Abkühlung noch mehr erhalten wird. Den Niederschlag löst man in siedendem Weingeist auf, und lässt die Flüssigkeit durch langsame Abkühlung krystallisiren. Dabei bilden sich zuerst feine nadelförmige, zu Halbkugeln strahlig vereinigte Krystalle, die das nitrodragonasinsaure Ammoniak sind, und die man, wenn später andere Krystalle als einzelne Nadeln sich auszuscheiden anfangen, von der Flüssigkeit trennt und durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol reinigt. Man löst sie dann in siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser und fügt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, wodurch die Nitrodragonasinsäure als weifser voluminöser Niederschlag abgeschieden wird. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten kann man sie krystallisirt erhalten.

Sie bildet farblose rhombische Nadeln, die von Wasser sehr wenig, von Aether und Alkohol ziemlich leicht aufgelöst werden, und keinen Geruch und Geschmack besitzen. Bei 185° schmilzt sie, beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Durch stärkeres Erhitzen lässt sie sich in kleineren Mengen unverändert sublimiren.

Mit den Basen bildet sie farblose Salze, in denen die 2 At. Wasser der krystallisirten Säure durch 2 Aeq. der Base ersetzt sind. Ihre Verbindungen mit den meisten Erden und Metalloxyden sind unlöslich oder schwerlöslich, und bilden Niederschläge von meist krystallinischer Beschaffenheit.

Nitrodragonesinsäure. Formel: $C_{32}H_{24}(N_2O_4)_2O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent); Esdragonsalpetersäure $= C_{16}H_{12}O_4, N_2O_5 + \text{aq.}$ (Berzel.)

Diese Säure ist, gemengt mit Esdragonsäure und Nitrodragonasinsäure, in den Flüssigkeiten enthalten, die nach dem Krystallisiren des

Digitized by Google

Ammoniaksalzes der letzteren übrig bleiben. Diese Flüssigkeiten werden zusammen gemischt, durch Verdunsten vom Weingeist befreit, und mit Salpetersäure versetzt, wodurch alle drei Säuren gefällt werden. Den Niederschlag kocht man dann eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure, welche ihn gänzlich in Nitrodragonesinsäure verwandelt, die man hierauf aus heifsem Alkohol krystallisiren lässt.

Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus ihrer Auflösung in Salpetersäure in abgestumpften vierseitigen Prismen, ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether. Bei einer zwischen 176° und 180° liegenden Temperatur wird sie flüssig, und in höherer Temperatur lässt sie sich in kleinen Quantitäten unverändert sublimiren. Bei gröfseren Mengen, oder wenn sie nicht ganz rein ist, tritt eine von einer Feuererscheinung begleitete Zersetzung ein. Ihre Verbindungen mit Basen sind denen der vorhergehenden Säure ähnlich.

Chlorodragonesinsäure. Formel: $C_{32} H_{24} Cl_4 O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent); $C_{16} H_{12} O_4, Cl_2 O +$ aq., d. h. eine gepaarte unterchlorige Säure nach der Ansicht von Berzelius.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf geschmolzene Esdragonsäure, wobei Salzsäuregas entweicht. Nach beendeter Einwirkung lässt man sie aus Alkohol krystallisiren. Sie bildet farblose feine rhombische Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 180°, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Mit den Basen bildet sie ungefärbte Salze, ähnlich denen der vorhergehenden Säuren, deren Zusammensetzung übrigens nicht untersucht wurde.

Bromodragonesinsäure. Formel: $C_{32} H_{24} Br_4 O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent); Esdragonunterbromige Säure $= C_{16} H_{12} O_4, Br_2 O +$ aq. (Berzelius).

Sie wird erhalten, indem man auf Esdragonsäure bei gewöhnlicher Temperatur Brom wirken lässt, den Ueberschuss desselben mit kaltem Weingeist abwäscht, den Rückstand in siedendem Weingeist auflöst und krystallisiren lässt. Sie schmilzt bei 105°, sublimirt in schönen rhombischen Blättern, und zeigt ein ähnliches Verhalten wie die vorhergehenden Säuren.

Nitrochlorodragonesinsäure. Formel: $C_{32} H_{24} Cl_2 (N_2 O_4) O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent); Verbindung von Esdragonsalpetersäure mit esdragonunterchloriger Säure $= (C_{16} H_{12} O_4, N_2 O_5 +$ aq.$) + (C_{16} H_{12} O_4, Cl_2 O +$ aq.) nach Berzelius.

Entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzene Nitrodragonasinsäure und Krystallisation aus Alkohol. Sie ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzbar bei 170°, und lässt sich unverändert sublimiren. Mit den Basen bildet sie Salze, von denen keins analysirt wurde.

Nitrobromodragonesinsäure. Formel: $C_{32} H_{24} Br_2 (N_2 O_4) O_7, O_3 + 2$ aq. (Laurent); $(C_{16} H_{12} O_4, N_2 O_5 +$ aq.$) + (C_{16} H_{12} O_4, Br_2 O +$ aq.) (Berzelius).

Wird erhalten durch Behandeln der Nitrodragonasinsäure mit Brom auf die bei der Bromodragonesinsäure angegebene Art. Schmilzt bei 175° bis 180°, und ist in ihrem Verhalten der vorhergehenden Säure sehr ähnlich. *Schn.*

Digitized by Google

Esenbeckin, von Buchner in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* aufgefundene, wenig untersuchte organische Base. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, die Lösung in der Siedhitze mit Magnesia behandelt, und der erhaltene Niederschlag mit kochendem Alkohol ausgezogen. Nach Abdunstung des Alkohols bleibt das Esenbeckin als eine schillernde Masse von sehr bitterem Geschmack zurück. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, und bildet mit Schwefelsäure und Essigsäure lösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion fällbare Salze. Bei der trockenen Destillation entwickelt es viel Ammoniak. Nach Winkler soll dieser bitter schmeckende Stoff mit dem Chinabitter identisch seyn. *H. K.*

Essence d'Orient, Perlentinctur, Perlenessenz. Die mit Wasser höchst fein zerriebenen Schuppen eines kleinen Weifsfisches (*Cyprinus alburnus; Ablette*), welche zum Ausfüllen dünner Glaskügelchen dienen, wodurch die ächten Perlen täuschend nachgeahmt werden. *S.*

Essenz (*Essentia*). Von *esse* abgeleitete Benennung gewisser pharmaceutischer Präparate, meist weingeistiger Auszüge, um anzudeuten, dass in denselben nur die wirksamsten und wesentlichen Bestandtheile eines Stoffes aufgenommen sind, während Stärke, Gummi, Eiweifs, Faser u. s. w. ungelöst blieben. *Quintessenz* ist nur die Verstärkung des Ausdrucks von derselben Bedeutung. Während man früher Essenzen und Tincturen unterschied, indem man unter ersteren dunkel gefärbte und unter letzteren helle Auszüge begriff, sind beide Benennungen gleichbedeutend geworden, die erstere wird jedoch seltener gebraucht. Auch auf nicht pharmaceutische Präparate wurde die Benennung Essenz ausgedehnt, z. B. Punschessenz, um anzudeuten, dass darin alle wesentlichen Bestandtheile dieses Getränkes enthalten sind. Im Französischen hat *Essence* noch die Nebenbedeutung, flüchtiges Oel, z. B. *Essence de bergamottes*, Bergamottöl. *S.*

Essig s. Essigfabrikation.

Essig, destillirter s. Essigsäure.

Essigaal s. Essigfabrikation.

Essigäther (Essignaphta, essigsaures Aethyloxyd). Verbindung von Essigsäure mit Aether. Entdeckt im Jahr 1759 von Lauragais. Formel: $C_8H_{16}O_4 = (C_4H_{10}O + C_4H_6O_3) = AeO + \bar{A}c$.

Zusammensetzung:

1 At.	Essigsäure . .	637,92	57,95
1 »	Aether	462,88	42,05
1 At.	Essigäther . .	1100,80	100,00

oder:

8 At.	Kohlenstoff . .	600,96	54,59
16 »	Wasserstoff. .	99,84	9,07
4 »	Sauerstoff. . .	400,00	36,34
1 At.	Essigäther . .	1100,80	100,00

In Gasform:

½ Vol.	Essigsäuredampf	= 1,7624
½ »	Aetherdampf . .	= 1,2786
1 Vol.	Essigätherdampf	= 3,0410

Der Essigäther ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von angenehm ätherartigem und erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist nach Thénard bei $7^0 = 0{,}866$, nach anderen Angaben beträgt es 0,88 bis 0,89. Er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 74^0, und das spec. Gewicht seines Gases ist nach dem Versuche = 3,06. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit saurem Geruch und unter Zurücklassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Im reinen Zustande erleidet er an der Luft keine Veränderung, bei einem Gehalt an Wasser soll er dagegen nach und nach sauer werden. Von Wasser erfordert er sein $7\frac{1}{2}$faches Gewicht zur Auflösung; durch Beimischung von Weingeist wird seine Löslichkeit in Wasser beträchtlich vermehrt. Mit Weingeist und mit Aether ist er in allen Verhältnissen mischbar. Beim Schütteln mit Chlorcalcium löst er dasselbe auf und erstarrt damit nach J. L. zu einer Masse von Krystallen, die eine chemische Verbindung von Essigäther und Chlorcalcium sind, und durch Erwärmen unter Beibehaltung ihrer Form, sowie durch Behandlung mit Wasser in diese Bestandtheile zerfallen. Er löst auch manche andere Salze und Säuren, Schwefel, Phosphor, Oele, Harze und andere Körper auf. Durch Kochen mit einer weingeistigen Alkalilösung wird er zersetzt und bildet Alkohol und essigsaures Alkali. Beim Erhitzen mit Kalikalk bildet er unter Entwickelung von Wasserstoffgas essigsaures Kali. Durch Einwirkung von Kalium auf Essigäther bildet sich nach Löwig und Weidmann eine weifse krystallinische Masse, aus welcher durch Destillation mit Schwefelsäure eine flüchtige Säure abgeschieden werden kann, die Silberoxyd in der Kälte auflöst, aber beim Erwärmen dasselbe unter Essigsäurebildung reducirt, also wahrscheinlich acetylige Säure ist.

Wird der Essigäther $= C_8H_{16}O_4$ mit Chlorgas behandelt, so verliert er im Anfange 2 Aeq. Wasserstoff, die sich in Salzsäure verwandeln, und nimmt dafür 2 Aeq. Chlor auf, so dass ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{12}Cl_4O_4$ entsteht, welcher bereits im Art. Chloressigäther S. 197 beschrieben wurde, und als eine Verbindung von 2 At. Essigsäure mit 1 At. Acetylchlorid betrachtet werden kann (siehe S. 182). Lässt man auf diesen Körper im Sonnenlicht und in der Wärme anhaltend Chlor wirken, so wird ihm nach Leblanc der Wasserstoff allmälig Aeq. für Aeq. entzogen und durch Chlor ersetzt, so dass nach einander besondere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_{10}Cl_6O_4$, $C_8H_8Cl_8O_4$, $C_8H_6Cl_{10}O_4$, $C_8H_4Cl_{12}O_4$, $C_8H_2Cl_{14}O_4$, $C_8Cl_{16}O_4$ gebildet werden. Die so entstandenen Producte, deren Darstellungsart indess nicht bei allen ihre ungemengte Beschaffenheit verbürgt, sind, mit Ausnahme der Verbindung $C_8H_2Cl_{14}O_4$, welche krystallisirbar ist, liquid und werden durch Alkalien unter Bildung von Chlorkalium und chlorhaltigen Säuren, unter denen auch Chloressigsäure ist, zersetzt. Die letzte Verbindung $C_8Cl_{16}O_4$, der sogenannte Ueberchloressigäther, entsteht durch sehr lange Behandlung mit Chlorgas im directen Sonnenlicht und bei 110^0, sowohl aus dem essigsauren, wie aus dem chloressigsauren Aethyloxyd. Um ihn rein zu erhalten, wird die Flüssigkeit, nachdem sie durch einen Strom Kohlensäuregas von Chlor und Salzsäure möglichst befreit worden, mit Wasser vermischt, und das dadurch ausgeschiedene ölige Product, welches ein Gemenge von Ueberchloressigäther, Chlorkohlenstoff und anderen Körpern ist, rasch mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet, worauf man es einige Zeit auf 200^0 erhitzt. Chlorkohlenstoff und andere Beimengungen wer-

Digitized by Google

den dadurch verflüchtigt mit Zurücklassung von Ueberchloressigäther. Er ist ein öliges Liquidum von brennendem Geschmack und chlorähnlichem Geruch. Sein spec. Gewicht ist = 1,79 bei 25°. Er siedet bei 245°, scheint sich aber dabei zu zersetzen. Frisch bereitet reagirt er nicht sauer und fällt nicht Silbersalze, aber an feuchter Luft und durch Behandlung mit Wasser verwandelt er sich mit 2 At. desselben in Salzsäure und Chloressigsäure, die bei seiner Aufbewahrung in feuchter Luft oft in grofsen Krystallen sich ausscheidet. Mit Weingeist bildet er Salzsäure und chloressigsaures Aethyloxyd. In Berührung mit Ammoniak zersetzt er sich mit 2 Aeq. desselben in Salzsäure und Chloracetamid. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzt er sich unter Bildung des Chloraldehyds von Malaguti. Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht und bei höherer Temperatur geht er in Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, und Chloraldehyd, $C_4Cl_8O_2$, über [1]).

Der Essigäther entsteht in sehr vielen Fällen, wo Essigsäure im Moment ihrer Bildung oder ihrer Abscheidung aus einer andern Verbindung auf Alkohol wirkt, so namentlich bei Behandlung des Alkohols mit Chlor, Salpetersäure und anderen oxydirenden Substanzen (Th. I., S. 208 u. f.), wobei die aus einem Theile des Alkohols gebildete Essigsäure mit einem anderen Theil desselben Essigäther bildet. Sein Vorkommen in manchen Weinsorten und dem durch Destillation daraus gewonnenen Franzbranntwein, in welchem er durch den Geruch sich zu erkennen giebt, beruht auf einer solchen Bildungsweise. Nach J. L. entsteht er in beträchtlicher Menge, wenn in eine weingeistige Auflösung von essigsaurem Kali Kohlensäuregas geleitet wird. Langsam und in geringer Menge wird er gebildet, wenn man concentrirte Essigsäure und Alkohol mit einander mischt, und das Gemisch wiederholt destillirt. Weit rascher erfolgt seine Bildung, wenn man diesem Gemisch zugleich 10 — 15 Proc. concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Um ihn darzustellen, ist es jedoch vortheilhafter, ein essigsaures Salz mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure zu destilliren. Man nimmt dazu nach J. L. 16 Th. Bleizucker, welcher auf die im Art. Essigsäure angegebene Art zuvor entwässert wurde, 4½ Th. wasserfreien Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, oder, bei Anwendung von essigsaurem Natron, auf 10 Th. des krystallisirten Salzes 6 Th. Weingeist von 80 bis 85 Proc. Alkoholgehalt und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure. Bei Anwendung von wasserfreiem Alkohol und wenn das Salz zuvor entwässert wird, kann in letzterem Fall die Menge der Schwefelsäure beträchtlich geringer seyn. Wahrscheinlich ist es am besten, die Schwefelsäure in solchem Verhältniss zu nehmen, dass das Alkali in zweifach schwefelsaures Salz verwandelt wird, und dabei noch eine gewisse Menge freier Schwefelsäure bleibt. 14 Th. Schwefelsäure auf 10 Th. des entwässerten Salzes würden einem solchen Verhältniss entsprechen. Nach Thénard, Mitscherlich u. A. wird indess nur etwas mehr Schwefelsäure angewendet, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Salz erforderlich ist, nämlich 7 Th. Schwefelsäure und 8 Th. wasserfreier Alkohol auf 10 Th. entwässertes essigsaures Natron oder 12 Th. essigsaures Kali Das zerriebene Salz wird in jedem Fall in einer Retorte mit dem vorher wieder erkalteten Gemisch aus Alkohol und Säure übergossen, und die Mischung mit abgekühlter

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. X. p. 197. Journ. de pharm. 3. Sér. T. IX. p. 15.

Digitized by G

Vorlage so lange destillirt, als noch eine ätherartig riechende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat ist Essigäther, gemengt mit mehr oder weniger Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und schwefliger Säure. Es wird mit Kalkhydrat oder einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, bis die saure Reaction verschwunden ist, dann von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher es schwimmt, getrennt, und mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, welches den Alkohol und das Wasser aus der Flüssigkeit wegnimmt, und damit auf dem Boden des Gefäfses eine dickliche Auflösung bildet. Nach wiederholter Behandlung mit Chlorcalcium, bis dasselbe in der Flüssigkeit trocken bleibt, wird letztere zur Trennung von aufgelöstem Chlorcalcium destillirt, wobei der beigemischte Aether vorzüglich im Anfange übergeht. Zur Entfernung des letzteren wird endlich die destillirte Flüssigkeit so lange auf 40° erwärmt, bis eine Probe davon bei 74°, dem Siedepunkt des reinen Essigäthers, in's Kochen geräth.

Der Essigäther wird als Arzneimittel angewendet, gewöhnlich in Vermischung mit seinem zwei- oder dreifachen Gewicht Weingeist als *Spiritus aceteo-aethereus*. Man benutzt ihn ferner, um dem gewöhnlichen Branntwein den Geruch des ächten Franzbranntweins zu ertheilen, und dadurch denselben nachzuahmen, indem man ihn in geringer Menge dem Branntwein hinzufügt. Er wird dazu im Grofsen dargestellt, mit Anwendung einer Destillirblase und eines grofsen Ueberschusses an Weingeist, so dass der für diesen Zweck dargestellte Essigäther eigentlich ein Gemisch von Essigäther und Weingeist ist. *Schn.*

Essigbilder s. Essigfabrikation.

Essigfabrikation. Was man im gewöhnlichen Leben Essig nennt, ist eine künstlich erzeugte saure Flüssigkeit, und zwar im Wesentlichen eine verdünnte Auflösung von Essigsäure (siehe d. Art.) in Wasser. Insofern der Essig neben anderen Verwendungen noch ganz besonders bei der Zubereitung der Speisen und als Zusatz zu denselben, mithin als Genussmittel dient, ist sein Verbrauch ein allseitiger und höchst bedeutender, der durch einen nicht minder ausgedehnten Industriezweig, die **Essigfabrikation**, befriedigt wird. Dieser Zweig, auch wohl **Essigsiederei** oder **Essigbrauerei** genannt, ist also in der Hauptsache eine fabrikmäfsigere Erzeugung von Essigsäure im verdünnten Zustande.

Je nach dem Material, woraus die Essigsäure durch den Chemismus der praktischen Essigbildung erzeugt wird, lassen sich zwei ganz verschiedene Zweige dieses Betriebs unterscheiden: 1) die Gewinnung des Essigs durch trockene Destillation des Holzes, 2) die Erzeugung des Essigs aus dem Alkohol geistiger Flüssigkeiten.

Die Herstellung des Tafelessigs aus den flüchtigen Producten der trockenen Destillation des Holzes ist wegen der hartnäckig anhängenden empyreumatischen Stoffe ein so umständlicher und schwieriger Reinigungsprocess, dass er gegenwärtig nur in Grofsbritannien — wo der bequemere und sonst viel wohlfeilere Weg der Essiggewinnung aus Flüssigkeiten in der enormen Steuer ein fast unübersteigliches Hinderniss hat — mit Vortheil ausgeführt werden kann, wie denn daselbst auch in sehr grofsem Maafsstabe geschieht. Das Nähere über diesen Gegenstand wird in dem Artikel **Holzessig** im näheren Zusammenhange mit den verwandten Materien abgehandelt werden. Im Nachstehenden dagegen

Digitized by Google

wird ausschliefslich von der Gewinnung des Essigs aus Alkohol die Rede seyn.

In dem Artikel: Essigsäure ist gelehrt worden, dass diese Säure ein Oxydationsproduct des Alkohols ist. Der Alkohol oder Weingeist als solcher nimmt unter den gewöhnlichen Umständen keinen Sauerstoff aus der Luft auf, es sey denn, dass ein anderer Körper als Vermittler in's Spiel kommt, z. B. fein zertheiltes Platin. Die Kostspieligkeit des Platins ist der Anwendung dieser Methode in der Praxis bisher entgegen gewesen; doch soll dem Vernehmen nach jetzt eine Fabrik in Nordhausen die Essig- (Essigsäure-?) gewinnung mittelst Platinmohr in gröfserem Maafsstabe ausführen, worüber aber Näheres nicht bekannt geworden. — In einer gewissen Verdünnung mit Wasser, und zwar in viel stärkerem Verhältniss, als dem gewöhnlichen Branntwein entspricht, absorbirt der Alkohol — unter Bedingungen, die unschwer zu erfüllen sind — den Luftsauerstoff sehr energisch; dies ist die Sphäre, in welcher sich die Essiggewinnung auf dem Continent ausschliefslich bewegt. Sie ist, in ihrer weitesten Bedeutung definirt, die unmittelbare Oxydation einer verdünnten alkoholischen Flüssigkeit durch den Sauerstoff der Luft.

Um die fabrikmäfsige Umwandlung des Alkohols in Essigsäure gehörig verstehen zu können, muss man sich vor Allem über das Besondere und die Statik des chemischen Vorgangs dieser Umwandlung, und über die Bedingungen Rechenschaft gaben, von denen dieselbe abhängt.

Bekanntlich nimmt 1 Aeq. Alkohol $= C_4H_{12}O_2$ zunächst 2 Aeq. Sauerstoff auf, und bildet damit 2 Aeq. Wasser $= 2\,H_2O$ und 1 Aeq. Aldehyd $= C_4H_8O_2$; der letztere bindet aber unter den gewöhnlichen Umständen sogleich 2 weitere Aeq. Sauerstoff, und wird zu 1 Aeq. Essigsäurehydrat $= C_4H_8O_4 = C_4H_6O_3 + 1$ aq. [1]).

Die Statik dieses Processes stellt sich nach den Gewichts-Verhältnissen der Aequivalente so, dass 575 Gew.-Thle.[2]) Alkohol im Ganzen 400 Gew.-Thle. Sauerstoff aufnehmen, und nacheinander erst 550 Gew.-Thle. Aldehyd, zuletzt 750 Gew.-Thle. Essigsäurehydrat bilden, abgesehen von dem gleichzeitig entstehenden Wasser. Es sind daher zur Umwandlung von 1000 Gr. Alkohol der Theorie nach, 694 Gr. Sauerstoff erforderlich, welche (bei 0° und dem Normal-Barometerstand) 2,31 Cub.-Metr. Luft entsprechen — und werden 1304,3 Gr. Essigsäurehydrat $=$ 110,9 Gr. wasserfreie Essigsäure gebildet. Um diese Betrachtung auf den praktischen Maafsstab zurückzuführen, mögen folgende Ziffern als Anhaltspunkt dienen.

1 Ohm Branntwein (= 150 Kilogr.) zu 50 Proc. Tralles, welche 42,5 Gew.-Proc oder 63,75 Kilogr. Alkohol enthält, liefert der Theorie nach 9,84 Ohm Essig zu 5 Proc. Essigsäurehydrat, und verbraucht dazu den Sauerstoff von 147 Cub.-Metr. Luft; ebenso bedarf man zu 1 Ohm Essig von derselben Stärke, welche 161 Kilogr. wägt und 8,05 Kilogr. Essigsäurehydrat enthält, 0,1016 Ohm Branntwein zu 50 Proc. Tralles und 4,29 Kilogr. Sauerstoff $=$ 14,3 Cub.-Metr. Luft (bei den Normalzuständen). —

---

[1]) Früher, bevor diese Umwandlung durch Döbereiner und Liebig genauer studirt und bekannt geworden, war man in der irrigen Idee befangen, der Alkohol zerlege sich mit dem Sauerstoff der Luft in Kohlensäure, Wasser und Essigsäure, während die erstere doch erfahrungsmäfsig nicht auftritt.

[2]) 1 Aeq. Kohlenstoff = 75.

Der Alkohol durchläuft also bei der Essigbildung zwei Stadien, das des Aldehyds und das der Essigsäure; dieser Umstand ist für die Praxis von Bedeutung, insofern der Essigbildungsprocess, unter gewissen eben nicht seltenen Umständen, bei der ersten Stufe, der Aldehydbildung, stehen bleibt, und alsdann in den Fabriken Erscheinungen eintreten, die eben durch das Auftreten dieses Körpers charakterisirt sind. Beim regelmäfsigen Verlauf der Essigbildung wird der Aldehyd in dem Augenblicke seiner Bildung auch zu Essigsäure, so dass er eigentlich als solcher gar nicht entwickelt wird und der Beobachtung vollständig entgeht.

Die Umwandlung einer alkoholhaltigen Flüssigkeit in Essig setzt die Erfüllung folgender Grundbedingungen voraus, ohne welche sie gar nicht, oder nur unvollkommen von Statten gehen kann.

1) Gehörige Verdünnung. Erfahrungsmäfsig muss der Alkohol wenigstens mit seinem 9fachen Gewichte Wasser verdünnt seyn, oder darf höchstens 10 Proc. der Flüssigkeit betragen. Uebersteigt er dieses Verhältniss, so wird die Essigbildung erschwert und alsbald unmöglich; sie geht bei jedem geringeren Verhältniss aber mit gleicher Leichtigkeit vor sich. Man wird jedoch in der Praxis die Quantität des Alkohols oder die Stärke der Flüssigkeit so berechnen, dass sie keinen schwächeren Essig liefert, als verlangt wird.

2) Ein Wärmegrad zwischen 10° und 30° R. Steigt die Temperatur über 20° R., so wird dadurch anfangs der Process sehr befördert, bis beiläufig zur angegebenen Grenze von 30° R.; über diese hinaus nimmt die Intensität ab, bis zu noch höheren Temperaturgrenzen, wo die Essigbildung unmöglich wird. Temperaturgrade über 30° R. haben noch das gegen sich, dass dabei zu viel Alkohol verdunstet, bevor oder während er in Essig übergeht.

3) Hinreichender Luftzutritt zur alkoholischen Flüssigkeit und möglichst ausgedehnte Berührung zwischen beiden.

Sowie bei allen Erscheinungen im Bereiche der Gährung und Verwesung, so sind auch hier gewisse Stoffe bedeutende und energische Beförderer der Essigbildung, also gewissermafsen Essigfermente, ohne deshalb entfernt als Bedingung derselben gelten zu können. In der Praxis ist es hauptsächlich Essigmutter (s. w. u.), mit Essig getränktes Holz, Späne, Schwarzbrot etc., bei denen man mit Vorliebe stehen geblieben ist.

Alle unbefangenen Praktiker sind indessen längst darüber einig, dass der Essig selbst, oder eine in der Essigbildung begriffene alkoholische Flüssigkeit bei weitem die kräftigsten Fermente sind, wie denn auch jene Mittel im Grunde nur vermittelst des Essigs wirken, den sie in ihren Poren eingesaugt enthalten. —

Wenn auch in Gemäfsheit der theoretischen Betrachtungen alle alkoholhaltigen Flüssigkeiten als Material zur Essigbereitung zulässig sind, so bleiben natürlich bei der Ausübung diejenigen ausgeschlossen, welche entweder schädliche oder sonst nachtheilige Substanzen enthalten. Das praktische Leben bietet jedoch eine nicht unbedeutende Auswahl von Materialien, die dieser Bedingung genügen, dabei aber vermöge ihres Ursprungs verschiedenartige Stoffe enthalten, die in das Product, verändert oder unverändert, übergehen und ihm den Charakter ertheilen, der die verschiedenen Essigarten des Handels unterscheidet. Die Materialien, die hierbei wesentlich in Frage kommen, sind die aus natürlichen oder künst-

Digitized by Google

lichen zuckerigen Lösungen, mittelst der geistigen Gährung erzeugten, alkoholischen Flüssigkeiten:

1) Der Wein. Er enthält neben den extractiven Stoffen, die ihm die gelbe oder rothe Farbe ertheilen, Gerbestoff, stickstoffhaltige Substanzen, mehrere Salze, hauptsächlich saures weinsaures Kali (die Rheinweine) und das Aroma, welches seinen specifischen Geruch und Geschmack bedingt. Der daraus erzeugte Essig, der ächte Weinessig, zeichnet sich durch seinen sehr angenehmen, weinigen Nebengeschmack, einen Gehalt an Weinsäure und einen in der Regel hohen Gehalt an Essigsäure aus.

2) Obstwein aus Aepfeln oder Birnen ertheilt dem daraus bereiteten Obst- oder Cideressig neben anderen einen Gehalt an der ihm eigenthümlichen Aepfelsäure und verschiedenen Salzen.

3) Bier oder Malzwein (s. d. Art. Bierbrauerei), ein gegohrener Malzauszug, welcher neben seinem Alkoholgehalt mit allen denjenigen Substanzen behaftet ist, die in dem angegebenen Artikel näher erörtert sind, nämlich noch unzersetzter Zucker, Schleim, Gummi, färbende Extractivstoffe, stickstoffhaltige (Protein-) Körper, sowie phosphorsaure und andere Salze. Für die Essigbereitung ist es durchaus nicht nothwendig, dass der Malzauszug gekocht und gehopft wird, da diese Operationen auf einen Zweck — nämlich die Haltbarkeit und den Wohlgeschmack des Bieres — abzielen, der hier gänzlich wegfällt. In den vielen Fällen jedoch, wo man abgestandenes, sauer gewordenes Bier zu Essig verwerthet, werden aufser den bereits angeführten Substanzen noch das Hopfenaroma und der Hopfenextract in den Bieressig übergehen.

4) Abfälle, die sich zuweilen bei der Hefen-, Stärke- und Zuckerfabrikation als Press- oder Waschflüssigkeiten ergeben, deren Zuckergehalt sich am besten als Essig verwerthen lässt.

5) Der Branntwein ist vermöge seiner Erzeugung durch Destillation von extractiven Stoffen so weit frei, als er diese nicht während seiner Aufbewahrung und Versendung aus dem Holze der Fässer aufnimmt, Dagegen nehmen diejenigen flüchtigen Stoffe an dem Branntweinessig, oder wie er auch heifst, künstlichen Weinessig, Theil, welche man gewöhnlich mit der Bezeichnung: Fuselöl umfasst; Stoffe, welche bekanntlich bei dem Getreidebranntwein von anderer Natur sind, als bei dem Kartoffelbranntwein. Der Branntwein ist das Material, welches gegenwärtig wohl die gröfste Menge Essig liefert.

Wie man sieht, sind es im Grunde zwei landwirthschaftliche Erzeugnisse, welche indirect den Rohstoff der Essigbereitung abgeben: das Stärkemehl, welches die Zucker- und Alkoholbildung (bei Bier, Malzwein und Branntwein), und der Zucker, welcher die geistige Gährung allein durchläuft (bei Trauben- und Obstwein etc.). Die Verschiedenheit der geistigen Flüssigkeiten nach ihren Bestandtheilen hat auf die technische Ausführung der Essigbildung so gut wie keinen Einfluss; aber einen um so gröfseren auf die Beschaffenheit des daraus erzeugten Essigs. Am meisten macht sich dieser Einfluss auf die Farbe, auf den Geschmack und die Stärke des Essigs geltend. Der aus Branntwein bereitete Essig nähert sich am meisten einem Gemisch aus reiner Essigsäure mit Wasser; am stärksten entfernt sich davon der aus Bier oder Malzwein bereitete. Nicht selten pflegt man übrigens aus geringen Bieren oder Obstwein, durch Zusatz einer gewissen Menge Branntwein, einen stärkeren Essig zu

Digitized by Google

erzielen, als diese an und für sich aus ihrem eigenen Alkoholgehalte zu liefern vermögen.

Die bekannte Beobachtung, dass schwache geistige Getränke, besonders wenn sie noch Hefentheile oder doch Pflanzenleim und andere Albuminoide enthalten, die in ihrer Abscheidung als Hefe begriffen sind, — wenn diese Getränke also unter dem Einfluss von Fermenten stehen — allmälig sauer werden und in Essig übergehen, hat offenbar die Veranlassung zu der, Jahrhunderte hindurch herrschenden Methode der Essiggewinnung gegeben. Sie ist in der That nur die absichtliche Einleitung und Entwickelung desjenigen Vorgangs, den sonst nur der Zufall hervorrief, nachdem man gefunden hatte, dass das freiwillige Sauerwerden jener Getränke in der heifsen Jahreszeit und in offenen oder schlecht verschlossenen Gefäfsen am leichtesten Platz greift; so entnahm die Essigbereitungskunst ihre Handgriffe einfach aus dieser Erfahrung, und setzte die für ihre Zwecke bestimmten Flüssigkeiten zugleich der Wärme und dem Luftzutritte aus. Wenn nun auch damit die wesentlichen Bedingungen gegeben, und eine vollständige Umwandlung des Alkohols in Essigsäure möglich war, so waren doch diese Bedingungen so beschränkt und die wirkenden Kräfte entbehrten so sehr eines freien Spielraumes, dass die Vollendung des bezweckten Processes eines unverhältnissmäfsig langen Zeitraumes bedurfte. Man unterscheidet daher dieses »ältere Verfahren«, welches so lange bekannt ist, als der Wein und sein freiwilliges Sauerwerden, sehr passend als die langsame Methode.

Nachdem dieselbe in späteren Epochen einige Verbesserungen erfahren hatte, z. B. durch Boerhave, so erfasste in der neueren Zeit die Wissenschaft — die mittlerweile auf dem Gebiete der organischen Natur mit Macht vorgedrungen war und daselbst Boden gefasst hatte — diesen Gegenstand mit Nachdruck. Kaum hatte die Forschung in diesem Fache den Chemismus der Essigbildung durchdrungen, kaum hatte sie die Bedingungen des Processes in's Klare gebracht, das Wesentliche vom Unwesentlichen gesichtet, das Qualitative von den irrthümlichen Ansichten befreit und das Quantitative festgestellt, als auch schon die Praxis (durch Wagemann und Schützenbach) sich der errungenen Wahrheiten bemächtigte und die Essigfabrikation auf einen rationellen Betrieb zurückführte. Dieses neue Verfahren beruht nach wie vor auf einen und demselben Princip, wie das alte, die Verbesserung, die es enthält, liegt einzig und allein in der Methode; es charakterisirt sich in seinem Erfolg wesentlich durch Zeitgewinn, und heifst darum die Schnellessigfabrikation.

Die ältere oder langsame Methode.

Da in früheren Zeiten keine andere Methode bekannt war, und aller Essig aus Wein bereitet wurde, so erklärt sich hieraus sehr natürlich, warum sie in denjenigen Gegenden, welche von Alters her wegen ihres Essigs im Rufe stehen, noch beinahe ausschliefslich gebraucht wird. Sie ist die eigentliche Methode für den ächten Weinessig, z. B. in Frankreich für den berühmten Orleansessig etc. Indessen ist sie auch, aber keineswegs so allgemein, für alle übrigen Essigarten in Anwendung. Es gehören zu diesem einfachen Betriebe vor Allem geeignete Locale und zur Essigbildung passende Gefäfse.

Das Local, oder die »Essigstube« muss neben denjenigen Anforderungen, die sich von selbst verstehen, als: Trockenheit, gehöriger

Schluss der Thüren und Fenster, Geräumigkeit, etc. auch so eingerichtet und gelegen seyn, dass sich darin diejenige Temperatur zu jeder Jahreszeit und jeder Witterung leicht erhalten lässt, welche die Essigbildung erheischt. Wenn diese auch bei allen Temperaturen zwischen 10° und 30° R. erreicht werden kann, so haben sich doch erfahrungsmäfsig (aus oben namhaft gemachten Gründen) die engeren Grenzen von 20° oder 22° R. bis 26° oder 28° R. als die vortheilhaftesten bewiesen. Wenn auch ein Grad mehr oder weniger keinen unmittelbaren Nachtheil bringt, wenn auch in vielen Fabriken wegen der nächtlichen Unterbrechung der Arbeit die Temperatur periodisch um mehrere Grade sinkt, ohne dass der Fortgang des Processes dadurch unterbrochen wird, so ist es doch durchaus rathsam, solche Abwechslungen und Unterbrechungen — welche stets störend wirken — so weit es der Betrieb irgend erlaubt, zu vermeiden und auf die Erhaltung einer stetigen, gleichbleibenden Temperatur hinzuarbeiten. Zu dem Ende muss die Essigstube wo möglich gegen Mittag gelegen und heizbar seyn. Weil durch die Säuerung die Luft ununterbrochen entsauerstofft wird, so ist es zweckmäfsig, die Heizung so einzurichten, dass das Feuer seinen Zug von innen, also aus dem Zimmer empfängt und so den nöthigen Luftwechsel bedingt. Weil ferner ganz ausdrücklich eine stetige Wärme erforderlich wird, so sind nicht eiserne, schnell heizende, sondern thönerne, langsam aber dauernd heizende Oefen die passenden, deren Masse alsdann im richtigen Verhältniss zum Raum der Essigstube stehen muss. —

Die Gefäfse, worin die Essigbildung vor sich geht, sind zuweilen grofse steinerne (thönerne) Töpfe, mit etwas zusammengezogener aber ziemlich weiter Oeffnung, aber bei weitem am gewöhnlichsten und fast allgemein hölzerne Fässer.

Sind die Fässer neu, so müssen sie vorher sorgfälltig durch längeres Einweichen in kaltes Wasser, oder durch wiederholtes Ausbrühen mit heifsem Wasser, oder Dampf ausgeloht, d. h. von den extractiven, gerbenden Stoffen des (Eichen-) Holzes befreit und wieder getrocknet werden. Die Fabrikanten ersparen sich aber diese Mühe in der Regel dadurch, dass sie keine neuen, sondern sogenannte »weingrüne«, d. h. Fässer anwenden, worin längere Zeit Wein oder Branntwein gelagert gewesen. Diese sind dadurch ausgeloht und die an die Stelle der extractiven Materien in den Poren des Holzes getretenen Stoffe wirken eher verbessernd, keinenfalls schädlich auf die Güte des Essigs. Bei der Gröfse der zu wählenden Fässer kommt der Umstand in Betracht, dass die Essigbildung fast ausschliefslich von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht. Bei sehr grofsen Fässern ist der Spiegel der Flüssigkeit zu klein im Verhältniss zu ihrem Volum; wird dieselbe Flüssigkeitsmenge in eine entsprechende Zahl sehr kleiner Fässer vertheilt, so gewinnt sie dadurch stark an Oberfläche, aber das Füllen und die sonstige Handhabung so vieler Gefäfse wird zu umständlich und mühsam. Endlich ist es an Raum und Fassholz kostspieliger, dieselbe Flüssigkeit in viele kleine, als in wenige grofse Fässer unterzubringen. Die Erfahrung hat nun an die Hand gegeben, dass man mit Fässern von 5 bis 15 Cub.-F. d. h. von 1 bis 3 Ohm Gehalt, am besten fährt. Solche Fässer werden zuvor eingesäuert, d. h. mit gutem siedendheifsen Essig vollständig getränkt und dann reihenweise neben einander auf die Lagerbalken aufgestapelt, den Spund gerade nach oben. —

Mittlerweile heizt man die Essigstube ein und bereitet die Flüssigkeit vor, welche zur Essigbildung bestimmt ist, sie heifst in der Kunstsprache das »Essiggut«, oder bei der Essigbereitung mit Branntwein »die Mischung«, wenn man mit letzterem arbeitet, so ist dieser nach folgenden Verhältnissen zu versetzen.

1	Maafstheil	gewöhnlicher Branntwein von 48 bis 50 Proc. Tr all.
6 bis 7	»	» reines Wasser
2	»	» guter Essig (fertiger) der zu erzeugenden Qualität.

Es wird vielfach behauptet, dass sogenanntes hartes, d. h. Erdsalze enthaltendes, Wasser die Essigbildung ungemein hemme. Obgleich dagegen zahlreiche Erfahrungen sprechen, so wird man doch jederzeit gut thun, Regen- oder Flusswasser zu nehmen und besonders solches zu vermeiden, welches kohlensaure Salze enthält, die einen kleinen Theil der Essigsäure neutralisiren. Der Zusatz von fertigem Essig dient als Ferment, um den Process zu beschleunigen. Diese Mischung wird auf die Temperatur der Essigstube erwärmt oder so lange darin liegen gelassen, bis sie diese angenommen hat, und in die Fässer vertheilt; Wein, Bier, Obstwein, Malzwein werden gerade so behandelt, oder unter Umständen vorher mit etwas Branntwein versetzt.

In keinem Falle darf die Essigmischnng mehr als $^3/_4$, oder höchstens $^4/_5$ vom Inhalte des Fasses betragen, wenn sie der einwirkenden atmosphärischen Luft noch hinreichend Oberfläche darbieten soll. Die Spundöffnung des Fasses bleibt offen und wird nur lose mit einem Schieferstein bedeckt, um das Hineinfallen von Unreinigkeiten zu verhüten. Hiermit sind die Vorbereitungen und die Hauptvorrichtungen geschehen und die Essigbildung geht nun — bis auf das Einheizen in der Essigstube, ohne weiteres Zuthun vor sich. Anstatt das ganze Quantum der Mischung in jedes Fass auf einmal einzutragen, pflegen manche Fabrikanten ein anderes und zwar rationelles Verfahren einzuschlagen, sie bringen nämlich in das Fass anfangs sämmtlichen als Ferment dienenden Essig und setzen diesem die geistige Flüssigkeit, anstatt auf einmal, vielmehr portionenweise nach und nach, z. B. immer je $^1/_{10}$ vom Ganzen zu, und warten so lange mit dem Zusatz der nächsten Portion, bis die vorhergehende in Essig verwandelt ist. Dieses Verfahren gewährt den doppelten Vortheil, dass die Luft auf eine Flüssigkeit zur Wirkung kommt, worin der Alkohol vertheilter oder verdünnter ist und dass die später zugefügten Antheile des Essiggutes unter dem Einfluss einer viel gröfseren Masse schon fertigen Essigs, also Fermentes, stehen und demnach mit viel gröfserer Energie die Säuerung eingehen. Es begreift sich ferner leicht, dass die in Essigsäuerung begriffene Flüssigkeit in den Fässern auf diese Weise allmälig auf einen hohen Grad des Säuregehaltes gebracht werden kann, wenn man zuletzt geradezu von Zeit zu Zeit etwas Branntwein zusetzt. Denn der Branntwein mit dem Inhalt des Fasses vermischt ist alsdann hinreichend verdünnt, um Essig zu werden, und findet reichlich Ferment vor, was nicht der Fall gewesen wäre, wenn man die ganze nach und nach eingetragene Alkoholmenge auf einmal als Essiggut eingetragen hätte. — Es liegt auf der Hand, dass durch die bloſse Spundöffnung der Austausch der verdorbenen mit frischer Luft nur sehr langsam, fast nur mittelst der Diffusion vor sich gehen kann. Es ist darum ein weiterer Vortheil, den viele Fabrikanten benutzen, nämlich eine lebhaftere Strömung dadurch

Digitized by Google

hervorzubringen, dass man in einem oder beiden Böden des Fasses und zwar nahe über dem Spiegel der Flüssigkeit ebenfalls Oeffnungen anbringt. Die Luft strömt alsdann in diese Stirnöffnungen ein und aus dem Spundloch aus, während sie unterwegs ihren Sauerstoff mehr oder weniger an die Flüssigkeit zur Essigbildung abgiebt, die sich nunmehr, wie gesagt, von selbst entwickelt und vollendet.

Man darf übrigens nicht übersehen, dass hierbei — wiewohl in secundärer Rolle — ein Umstand mitwirkt, ohne welchen dieser Vorgang entweder gar nicht in dieser Weise ausführbar seyn, oder doch unendlich viel langsamer verlaufen würde. Dieser Umstand ist die Vermehrung des specif. Gew. jeder geistigen Flüssigkeit, während sie sich in Essig verwandelt. In der That ergiebt dies die nachstehende (aus Balling's Gährungschemie, B. IV. entliehene) Tabelle für 8 Fälle nach den nebenstehenden numerischen Werthen:

Gewichtsprocente		Specif. Gewicht		Zunahme des specif. Gew. bei der Essigbildung.
des Gemisches an Alkohol.	des Essigs an wasserfreier Essigsäure.	des verdünnten Branntweins.	des erzeugten Essigs.	
1	1,100	0,9982	1,00208	0,00388
2	2,185	9965	00403	00753
3	3,251	9948	00592	01112
4	4,312	9931	00773	01463
5	5,358	9914	00953	01813
6	6,382	9897	01134	02164
7	7,397	9878	01307	02527
8	8,399	9860	01481	02881

Der Cubikfuſs einer Flüssigkeit also von 6 Proc. Alkohol wird durch dessen Umwandlung um beiläufig 1 Pfd. schwerer; dieses Uebergewicht erzeugt eine wohlthätige Strömung, indem die schwer gewordenen Essigtheile nach unten, die leichteren noch unveränderten Alkoholtheile nach oben streben, um das hydrostatische Gleichgewicht herzustellen. Dadurch werden alle Alkoholtheile allmälig an die Oberfläche, d. h. in's Bereich der Essigbildung geführt, welche von da aus allein ihren Ausgangspunkt hat.

Insofern die Essigbildung eine Oxydation, und jede Oxydation mit Entwickelung von Wärme verbunden ist, so entsteht die Frage, in wie weit — unter den gegebenen Umständen — die durch die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure frei werdende Wärme für die zu dem Process nöthige Temperatur hinreicht. Darüber giebt die Berechnung eines concreten Beispiels am besten Auskunft:

Angenommen man fabricire 5procentigen Essig aus Branntwein und Wasser, so ist je 1 Gew.-Thl. Alkohol in 25 Gew.-Thln. des Essiggutes enthalten; es entwickelt nun bei seiner Umwandlung in Essig jeder Gew.-Theil Alkohol so viel Wärme, dass damit die Temperatur der 25 Gew.-Thle. Essiggut um 85° C. erhöht werden könnte. Diese Temperaturerhöhung würde in der That eintreten, wenn die Essigbildung, also auch die Wärmeentwickelung in einem einzigen Moment vor sich ginge, sie würde sogar, sofern das Gemisch schon über 15° C. warm der Essigbildung überliefert wird, unfehlbar den Siede-

Digitized by

punkt übersteigen. Die Wärmeentwickelung vertheilt sich aber auf einen sehr langen Zeitraum; ist dieser, wie gewöhnlich, 6 Wochen, so kann die Temperatur während eines Tages durchschnittlich nur um 2° C., also bei weitem nicht auf die zur Essigbildung erforderliche Temperatur von 20 und mehr Graden, steigen. Da jene so geringe Temperaturerhöhung noch obendrein reichlich durch die Abkühlung aufgehoben wird, so erhellt dadurch die doppelte Nothwendigkeit des Heizens der Essigstube von selbst.

Während der Essigbildung beschlägt sich die untere Fläche der Schiefersteine, womit die Spunde bedeckt sind, mit Feuchtigkeit, was man als ein Merkmal der fortschreitenden Essigbildung, als einen Beweis betrachtet, dass die Fässer, wie man sagt, »gut arbeiten«. Es ist diese Erscheinung, welche von der Selbsterwärmung und der dadurch vermehrten Verdunstung im Innern der Fässer herrührt, auch in der That ein gar nicht zu verachtendes, obwohl empirisches Kennzeichen. Andere betrachten als solches die Ausscheidung des »Kahns«, d. h. durch den Oxydationsprocess unlöslich gewordener stickstoffhaltiger Körper, was jedoch nur bei Wein- oder Bier-, nicht Branntweinessiggut gelten kann.

Da in der Praxis die Umstände und gerade die wesentlichen wie: Temperatur, Stärke des Essiggutes, Luftzutritt in die Fässer, Quantität des als Ferment dienenden fertigen Essigs, so vielfach wechseln, so kann schon von vorn herein eine bestimmte Angabe über die Dauer der Essigbildung nicht erwartet werden. Unter günstigen Umständen bei einer Temperatur von 30° und mehr können 14 Tage genügen; in der Regel sind 6 bis 8 Wochen nöthig und bei weniger aufmerksamem Betriebe bis doppelt so viel Zeit.

Wenn der Geschmack, die Abnahme oder das Erlöschen der chemischen Thätigkeit nach den genannten Kennzeichen, wenn endlich das specif. Gew. oder die Aräometergrade die erwünschte Reife zu erkennen geben, so wird der erzeugte Essig abgenommen, aber in jedem Fasse eine gewisse Quantität zurückgelassen, welche dem nächstfolgenden Ansatze als Ferment dient. Die Fässer werden nunmehr auf's Neue mit vorgewärmtem Essiggut angefüllt, gerade wie im Anfang, entweder portionenweise, oder auf einmal u. s. f.

Was den jedesmal abgenommenen Essig betrifft, so ist dieser nicht gerade als fertiger Essig zu betrachten, wenn er auch so verwandt werden kann und wirklich oft verwandt wird. Er wird nach dem gewöhnlichen und besseren Verlaufe nunmehr in gröfsere, sogenannte Lagerfässer gebracht und in einem gewöhnlichen guten Keller einige Wochen oder Monate gelagert. Die Erfahrung hat gelehrt, dass während des Lagerns der Essig zuvörderst an Klarheit, aber auch noch an Stärke und vorzüglich an Reinheit und Annehmlichkeit des Geschmackes gewinnt; der Essigbildungsprocess ist hier offenbar in einer, obgleich sehr verlangsamten, Fortwirkung begriffen, ehe er zur völligen Vollendung kommt. Es scheint mit einem Wort das Lagern des Essigs zur Essigbildung in demselben Verhältnisse zu stehen, wie die Nachgährung und das Reifen des Weins zur Mostgährung. — So sehr ein höherer Wärmegrad Bedingung für das Gelingen der eigentlichen Essigbildung ist, so sehr ist es denn auch der niedere Wärmegrad gewöhnlicher Keller für den guten Erfolg der Lagerung, weil fertiger Essig, in der Temperatur der Essigstuben gelagert, alsbald absteht, d. h. anderwei-

tige Veränderungen erfährt, welche unter Verschwinden der Essigsäure und unter Auftreten schleimiger Stoffe sich durch einen faden, widrigen und dumpfen Geschmack zu erkennen geben.

Gegen die langsame Methode der Essiggewinnung lässt sich nichts in Bezug auf die Güte des Productes einwenden; dagegen gereicht ihr, wie bereits bemerkt, der grofse Zeitverlust zum Vorwurf, der sich in der Praxis als ein doppelter Verlust von Zinsen herausstellt: nämlich zunächst des Betriebscapitals der eigentlichen Einrichtung; dann aber auch noch des Capitals, welches der Essigvorrath repräsentirt, den man zu halten gezwungen ist. Denn wenn z. B. das Essiggut einer Fabrik je 8 Wochen bedarf, um Essig zu werden, so muss der Fabrikant — um in der Zwischenzeit seine Kunden befriedigen zu können — einen entsprechenden Vorrath halten, womit sich freilich die Vortheile der Lagerung zum Theil verbinden lassen. Man verschafft sich nun durch eine einfache und naheliegende Maafsregel, die besonders in grofsen Etablissements gebräuchlich ist — schon viel freiere Hand. Man theilt nämlich die zur Essigbildung bestimmten Fässer der Essigstube in mehrere Classen, von denen jede in einem späteren Stadium des Processes begriffen ist; auf diese Art erhält man z. B. statt alle 8 Wochen, alle 8 Tage (aber natürlich nur den achten Theil so viel) fertigen Essig. Dadurch, dass alle Fässer nach einander in derselben Reihenfolge und in denselben Zeitabständen wieder beschickt werden, bleibt sich dieses Verhältniss immer gleich.

Auf ganz anderem Wege — der sich schon mehr der Schnellessigfabrikation anschliefst — hat Boerhave eine Beschleunigung der Essigbildung erreicht. Zum Boerhave'schen Apparat, ursprünglich zur Erzeugung von ächtem Weinessig bestimmt, gehören zwei gleiche aufrecht stehende, oben offene Fässer, die mit Weinkämmen oder sogenannten Razzen gefüllt werden; das eine ist zur Hälfte, das andere völlig mit Wein gefüllt. Nach einiger Zeit, also jeden Tag, oder jeden halben Tag, oder alle drei Stunden — kurz je öfter, je besser — wird die Ordnung umgekehrt und das erste Fass aus dem zweiten Fass vollgefüllt. Bei dem Ablassen der Hälfte des Weins aus diesem letzteren bleiben die freigewordenen Razzen mit der Flüssigkeit benetzt, während Luft in die Zwischenräume tritt. Die Folge davon ist eine sehr vermehrte Berührung der Luft durch die sehr vermehrte Oberfläche des Essiggutes und eine so vermehrte Beschleunigung des Processes, freilich mit gröfserem Aufwand an Arbeit, dass man nunmehr in einer Woche so viel fertig bringt, als sonst in vier. Im Allgemeinen enthält das Boerhave'sche Verfahren sehr deutlich den Weg zu denjenigen Verbesserungen angedeutet, die erst mit der

Schnellessigfabrikation

zur vollen Entwickelung gekommen sind. Nachdem man aus den Beobachtungen von Davy und Döbereiner die Ueberzeugung geschöpft hatte, dass jedes einzelne Atom Alkohol mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gewesen seyn muss, ehe es in Essigsäure übergehen kann; so folgerten sich daraus die Grundsätze für die Verbesserung der Methode, Essig zu erzeugen, von selbst. Man sah ein — wenn es möglich wäre, sämmtliche Alkohol-Atome im Essiggute in einem und demselben Augenblicke mit einer hinreichenden Säuremenge in Berührung zu bringen —, dass auch alsdann die ganze Flüssigkeitsmasse in einem ein-

zigen Augenblicke zu Essig würde, und dass allgemein diese Verwandlung um so rascher vor sich gehen müsse, je mehr Alkoholtheilchen in derselben Zeit von dem nöthigen Sauerstoff erreicht werden können, vorausgesetzt, dass alle übrigen Bedingungen der Essigbildung dabei gewahrt sind. Die Idee, welche der Schnellessigfabrikation zu Grunde liegt, ist daher auf diese zwei unzertrennlichen Punkte gerichtet: 1. möglichste Vergröfserung der Oberfläche der zu säuernden Flüssigkeit; weil aber bei vergröfserter Oberfläche die Flüssigkeit in derselben Zeit viel mehr Sauerstoff absorbirt, 2. auch ein in entsprechendem Verhältniss vermehrter Zutritt von Luft.

Die Vermehrung der Oberfläche wird bei der Schnellessigfabrikation und zwar in sehr beträchtlichem Grade dadurch erreicht, dass man die Flüssigkeit in Gestalt eines Regens, also in Tropfen zertheilt, der Einwirkung der Luft darbietet. Von der Gröfse dieser Vermehrung kann man sich am besten durch Rechnung einen Begriff verschaffen: 1 Ohm Essiggut (= 317 Pfd.) bietet in einem der nachher zu beschreibenden Fässer, ruhig stehend, einen Spiegel von 7 Q.-F. dar. Gesetzt, diese Flüssigkeitsmasse werde in Tropfen von 1 Linie Durchmesser zertheilt, so hat jeder Tropfen 3,14 Q. Lin. Oberfläche und die Flüssigkeit bildet 19 Millionen Tropfen mit einer Gesammtoberfläche von 5966 Q.-F.; die Berührung mit der Luft ist darum auf $\frac{5966}{7}$ = das 852fache vermehrt. Wenn die Luft daher bei der älteren Methode 6 Wochen braucht, um dieses Quantum Essiggut zu säuern, so müsste sie bei der Zertheilung zu einem Regen in $1\frac{1}{5}$ Stunden damit fertig werden, was natürlich in der Praxis nicht erreicht wird, obwohl die Dauer der Säuerung immer auf Stunden beschränkt bleibt.

Die Vermehrung des Luftzutrittes bewirkt man durch einen steten und ziemlich lebhaften Luftzug, welcher dem in Tropfen von oben nach unten fallenden Essiggute in aufsteigender Richtung entgegengeführt wird. Die Bewegung der Luft geschieht in der Regel vermittelst der Wärme nach dem Princip der Kamine, oder zuweilen mit Maschinen.

Das Nähere der Ausführung dieser Principien wird aus der Beschreibung der Fässer, welche zu den Zwecken der Schnellessigfabrikation eingerichtet sind, hervorgehen. Sie heifsen in der Kunstsprache »Essigbildner« und sind in der Fig. 82 und Fig. 83 dargestellt.

Zu einem Essigbildner lässt man vom Böttticher aus gutem eichenen oder tannenen Daubenholz cylindrische oder vielmehr sich eben so viel conisch verjüngende Bottiche anfertigen, dass die Reifen gut angezogen werden können. Sie kommen aufrecht zu stehen, das weitere Ende, welches offen bleibt, nach oben, das schmälere, mit einem starken Boden versehene, nach unten; gewöhnlich werden sie über mannshoch gemacht, sogar bis 12 Fufs bei einer mittleren Weite von 3 oder 4 Fufs. Bei solchen Dimensionen sind Reifen von Bandeisen nicht gut zu entbehren; da sie jedoch von den sauren Dämpfen der Essigstube stark angegriffen werden, so ist es nothwendig, sie mit einem passenden Anstrich zu versehen. Der Sell'sche Asphaltfirniss von Offenbach leistet hierbei vortreffliche Dienste[1]).

[1]) Statt neuer Essigbildner nimmt man sehr häufig gebrauchte Wein- oder Bierstückfässer, denen der eine Boden ausgeschlagen wird.

Fig. 82.

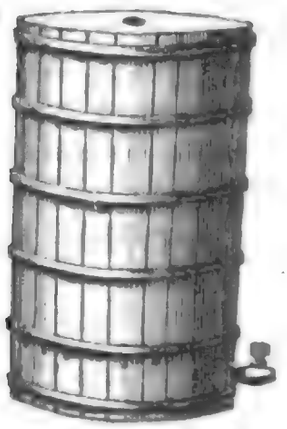
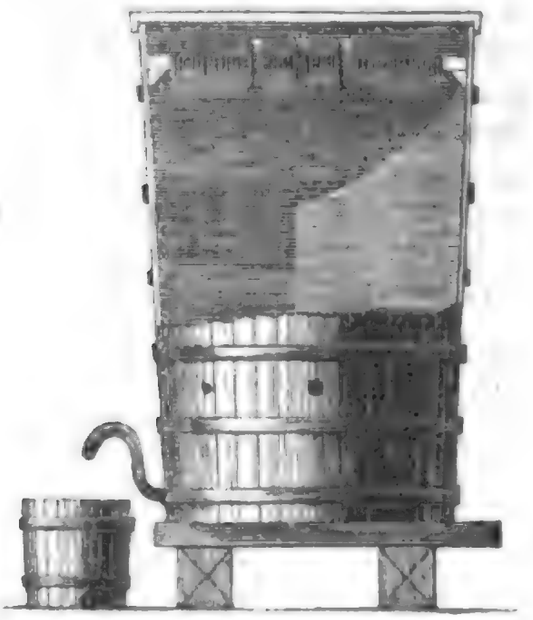


Fig. 83.



Ungefähr 1 Fuſs über dem Boden wird, auf angenagelte Vorsprünge, ein falscher Boden, der wie ein Sieb mit weiten Löchern durchbohrt ist, oder noch besser ein Rost von hochkantigen Latten eingesetzt. Der ganze Raum über diesem Lattenrost bis $^1/_2$ Fuſs unter dem oberen Rande der Fässer wird mit Hobelspähnen von Buchenholz ausgefüllt. Es hat einige Schwierigkeit, diese Spähne so herzustellen, dass sie gehörig dem Zwecke entsprechen: sind sie zu dünn, so legen sie sich durch ihren eigenen Druck flach auf einander; sind sie zu dick, so bleiben sie von vorn herein flach und es geschieht dasselbe. Damit sie sich nun gehörig kräuseln und auf die Dauer locker auf einander geschichtet bleiben, so hobelt man sie am besten aus grünem Holz, welches am geschmeidigsten ist, und verändert die Stellung des Hobeleisens, d. i. die Dicke der Spähne, so lange, bis sie gehörig gelockt erscheinen. Viele Fabrikanten ziehen es vor, die Spähne aus grünen Buchenklötzen mit der Handaxt zu hauen; solche Spähne bleiben schon um deswillen lockerer, weil sie von viel unregelmäſsigerer Gestalt ausfallen. Ueber diese 5 bis 6 Fuſs mächtige Lage von Spähnen kommt ein zweiter Siebboden, ebenfalls auf angenagelte Vorsprünge, zu liegen, der durchweg mit Oeffnungen von der Weite einer Federspuhle versehen ist, die je 1 oder $1^1/_2$ Zoll von einander abstehen. Die Spähne und dieser Siebboden bilden zusammengenommen denjenigen Theil des Essigbildners, der die so wesentliche Zertheilung der Flüssigkeit bewirkt. In der That, wenn das Essiggut auf den Siebboden gegossen wird, so soll es sich in eben so vielen dünnen Strahlen, als dieser Oeffnungen hat, über die Spähne ergieſsen; diese aber sind dazu bestimmt, jeden einzelnen Strahl so zu brechen, dass er noch mehr zertheilt, sey es in feinen Tropfen, sey es in sehr dünnen Schichten über die Fläche der Spähne ausgebreitet, — allmälig von oben nach unten gelangt. Denn wären die Spähne nicht vorhanden, so würden die einzelnen Strahlen nicht nur nicht weiter vertheilt, sondern auch im freien ungehinderten Falle bei weitem zu schnell den Boden erreichen, als dass der Luft die gehörige Zeit zur Einwirkung gegönnt wäre. Die Spähne bezwecken daher dasselbe, was die Dornenwände bei der Salzgradirung bewirken, und es werden die Essigbildner darum auch recht passend

»Gradirfässer« genannt. — Es sind indessen einige Vorsichtsmaafsregeln vonnöthen, damit der obere Siebboden jene Zertheilung des Essiggutes in einzelne Strahlen auch wirklich hervorbringt. Zuvörderst ist zu verhindern, dass die Flüssigkeit nicht ihrer Hauptmasse nach zwischen dem inneren Rande des Fasses und den Spähnen niederschiefst: zu dem Ende verkeilt man entweder die Fuge zwischen dem Rande des Siebbodens und dem Fasse mit Werg, oder man nimmt anstatt des Siebboden besser einen flachen Bottich oder eine runde Wanne, deren Rand auf gleiche Höhe mit dem des Fasses reicht, und giebt diesem Bottich einen so grofsen äufseren Durchmesser, dass er eben, mit wenig Spielraum, in die lichte Weite des Fasses passt.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass der Siebboden oder Bottich vollkommen horizontal eingesetzt werden muss, damit sich die Flüssigkeit nicht vorzugsweise nach der tieferen Stelle begiebt. Allein selbst bei völlig horizontaler Lage dieses Theiles würde die Flüssigkeit, so wie sie aus den Löchern herausquillt, statt in gesonderten Strahlen zu fliefsen, vielmehr an der unteren Fläche vielfach zusammenrinnen und die Zertheilung wieder aufheben. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hatte man anfangs kurze Stücke Bindfaden, die etwa 1 Zoll unten hervorragen und oben mit einem Korke versehen sind, eines in jede Oeffnung des Siebbodens gehängt. Sie verengen die Oeffnung etwas, bilden dadurch einen feineren Strahl und führen diesen, vermittelst der Adhäsion, an ihrem unteren Ende so fort, dass er isolirt bleibt und mit den benachbarten nicht mehr zusammenfliefsen kann. Weil die Bindfaden stark quellen und die Oeffnungen leicht versetzen, so hat man sie später durch kurze Vogelfedern, dreischneidige Holzstifte etc. ersetzt. Am häufigsten werden jedoch, als das Einfachste und Naheliegendste, ausgedroschene Kornähren angewandt, deren etwas abgestutzte Aehre als Knoten das Durchfallen verhindert, während der Halm, wie der Bindfaden, durch das Loch hängt.

Bei den gewöhnlichen Essigbildnern, wie den in Fig. 82 und 83 abgebildeten, ist es die durch den chemischen Process frei werdende Wärme, welche die Luft im Inneren der Fässer über die Temperatur der äufseren erwärmt und dadurch auf die Dauer des Processes, nach dem Princip der Kamine, in steter Bewegung erhält. Zu dem Ende ist dem Luftstrome von unten Zutritt und von oben ein Ausweg eröffnet. Nämlich nahe über dem falschen Boden, worauf die Spähne ruhen, sind symmetrisch um die Peripherien des Fasses 6 bis 8 Zoll weite Oeffnungen — und zwar in schiefer Richtung abwärts gebohrt, damit die am Rande des Fasses herabrinnende Flüssigkeit nicht ausfliefsen kann. In diese Oeffnungen treten ebenso viele Luftströme ein, verbreiten sich in den Zwischenräumen der Spähne, wo sie eine namhafte, aber beabsichtigte, Reibung und dadurch verminderte Geschwindigkeit erfahren — und steigen allmälig aufwärts, bis sie den oberen Siebboden erreichen. Dort finden sie ihren Ausweg durch Oeffnungen (siehe die Abbildung), in welche Röhren von Holz oder Glas (gewöhnlich) eingesetzt sind, die so hoch seyn müssen, dass sie die Oeffnungen stets von dem aufgegossenen Essiggute frei halten. Wenn man ein Licht an eine der unteren Zugöffnungen hält, so sieht man, wie die Flamme sogleich eingebogen wird; auf diese Art überzeugt man sich am besten von der Thätigkeit derselben.

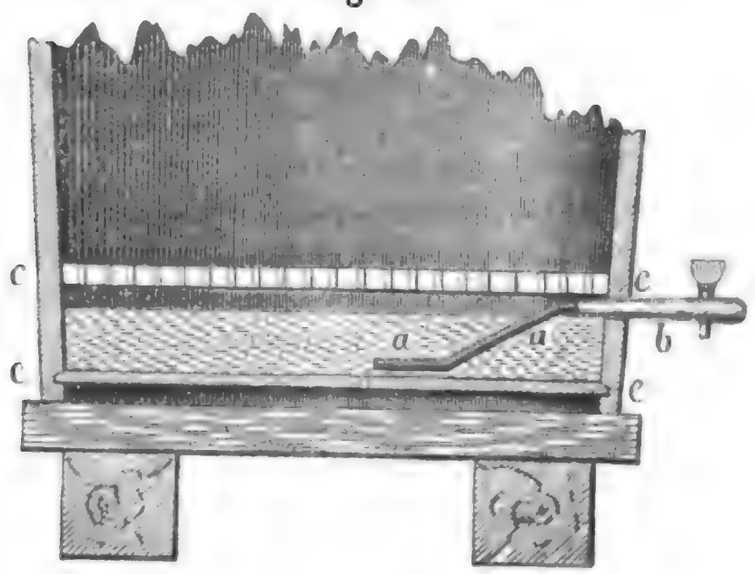
Um überflüssige Verdunstung zu vermeiden, pflegt man das Fass mit einem gut schliefsenden Deckel zu versehen und die Fugen mit Papier zu verkleben; in der Mitte des Deckels ist eine weite Oeffnung mit Schieber angebracht, durch welche der Luftstrom austritt und regulirt werden kann. Ein solcher Deckel muss aus zwei Lagen Brettern zusammengefügt seyn, deren Fasern sich kreuzen, um das sonst unvermeidliche und sehr bedeutende Werfen zu vermeiden.

Vor dem Gebrauche der Essigbildner müssen alle Holztheile, besonders die Spähne, gehörig ausgeloht und vollkommen getrocknet seyn; für die Spähne bedient man sich am besten einer Malzdarre oder eines Darrofens. Nachdem Alles auf diese Weise vorbereitet, die Spähne eingesetzt und die übrigen Theile zusammengefügt sind, stellt man sämmtliche Fässer, deren jede Fabrik je nach ihrem Umfange 6, 10 bis 20 besitzt, auf Lager von Balken, die so hoch seyn müssen, dass man zum Auffangen des abfliefsenden Essiggutes bequem Eimer unterstellen kann — und giefst reinen, möglichst starken, fertigen Essig auf zum Einsäuern. Anfangs wird derselbe stark von den Spähnen und den Holzwänden eingesaugt; das Ablaufende sammelt sich in dem unteren Theile des Fasses zwischen dem ächten und falschen Boden an. Man sieht aus der Abbildung von selbst, dass von da nichts abfliefsen kann, bis der Spiegel der Flüssigkeit inwendig in gleichem Niveau mit der Mündung des heberförmigen Glasrohres auswendig steht. Nach einiger Zeit hat sich hinreichend Essig angesammelt, der nun abzulaufen beginnt und wiederholt zurückgegossen wird. Wenn endlich gerade so viel abläuft, als man aufgegossen hat, so ist dies ein Zeichen, dass Spähne und Dauben völlig gesättigt sind und das Einsäuern vollendet ist. Ein Theil des dazu verwandten Essigs ist in den Holzporen, ein viel gröfserer Theil in dem unteren Theile des Fasses zurückgeblieben; beide zusammengenommen dienen dem Processe bei seinem Verlaufe als Ferment. Vermöge der eben beschriebenen Einrichtung, also der Gestalt des heberförmigen Ablassrohres, wird — so oft eine Quantität Essig fertig geworden und nichts mehr abläuft — eine 4 bis 6 Zoll hohe Schicht unten zurückbleiben, die der nachfolgenden neuen Mischung sammt dem, was im Holze bleibt, wieder als Ferment dient. Da der fertige Essig viel schwerer ist, als die frische oder halbfertige Mischung, so würde die letztere sich obenaufschwimmend ansammeln und bei dem raschen Verlaufe der Schnellessigfabrikation nicht hinreichend Zeit finden, um sich durch Diffusion zu mischen. Es ist darum sehr wichtig, dass jenes Rohr (siehe die Abbildung) dicht über dem ächten Boden des Essigbildners einmündet, und mithin stets die unterste Schicht der Flüssigkeit zuerst abzapft; dadurch und beim nachherigen Zurückgiefsen auf die Spähne erfolgt eine vollständige Mischung. Wäre das fragliche Rohr nahe unter dem Lattenrost eingelassen, so würde die unterste, sauerste Schicht stets mehr oder weniger zurückbleiben und ihre Bestimmung als Ferment verfehlen. Man macht die Abzugsröhren aus dem Grunde gewöhnlich von Glas, weil sich dieser Körper am bequemsten in die geeignete Form bringen lässt; dem Uebelstande, dass sie leicht durch die Ungeschicklichkeit der Arbeiter abgestofsen und zer-

Digitized by Google

brochen werden, lässt sich sehr einfach durch die Abbildung, Fig. 84. begegnen. Nahe unter dem falschen Boden (Lattenrost) *c c* ist ein gewöhnlicher hölzerner Hahn *b* eingesetzt, in welchen inwendig ein zweifach gebogenes Glasrohr *a* so eingefügt ist, dass die freie Mündung desselben gerade über dem wahren Boden *e e* zu liegen kommt. Diese Disposition gewährt denselben Vortheil, aber mehr Bequemlichkeit, als die oben beschriebene. Mit den beschriebenen Operationen wären alle Vorarbeiten beendigt und es kann nun zur Verarbeitung der zu Essig bestimmten Flüssigkeit geschritten werden.

Fig. 84.



Diese Flüssigkeit ist in selteneren Fällen Trauben-, Obst-, Malz-Wein oder Bier; bei weitem am häufigsten Branntwein, *der gegenwärtig* das eigentliche Material der Schnellessigfabrikation genannt werden kann. Nach den bereits erörterten Grundsätzen muss der Branntwein mit ungefähr 6 Thln. Wasser verdünnt werden. Bei einem genauen und geregelten Betriebe berechnet man am besten aus der Stärke des zu erzeugenden Essigs, die zu einer Ohm oder einem Oxhoft erforderliche Quantität Alkohol und daraus des zu Gebote stehenden Branntweins, der in der Regel 50 Proc. Tralles oder etwas weniger ist. Die Quantität des Branntweins von dem Essig abgezogen, giebt die Quantität des zur Verdünnung erforderlichen Wassers, welche, wie gesagt, gewöhnlich das 6fache, bei stärkeren Essigen weniger ist.

Für den Anfang, also um die Essigbildung einzuleiten, ist es durchaus nöthig, die Mischung warm aufzugiefsen. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man das Wasser in einem Kessel auf einige 30° erwärmt und dann den Branntwein und Fermentessig zusetzt, welche die Temperatur der Mischung alsdann auf denjenigen Punkt (etwa 26° C.) herabbringen, der für die Essigbildung der geeignetste ist. Bei Essiggut aus anderen geistigen Flüssigkeiten erwärmt man diese, also z. B. den Obstwein, das Bier etc. und kühlt sie mittelst des Fermentessigs auf diese Temperatur. — Für die Folge ist es nicht mehr nothwendig, aber immer höchst förderlich, die Essigmischung vorgewärmt auf die Essigbildner zu bringen. Man verfährt dabei entweder nach derselben Weise, indem man wie oben vermeidet, den Fermentessig in die Wärmekessel zu bringen, wodurch schädliche Verunreinigungen, z. B. mit Kupfer, entstehen können; — oder man lässt, wie die Meisten thun, das Essiggut so lange in der Essigstube vorräthig liegen, bis es die Temperatur derselben angenommen hat, die aber dann nicht 26° C., sondern nur 18 — 22° C. ist; oder end-

lich man benutzt den Ofen der Essigstube zu diesem Zwecke. Für gröfsere Fabriken ist dieses Mittel unzureichend und erfordert umständliche, raumversperrende Einrichtungen.

Ist die Essigstube gehörig eingeheizt, d. h. wenn sie eine Temperatur von 20 — 22° hat, so gieſst man auf jedes Fass so viel vorgewärmte Mischung, als der untere Raum zwischen dem Boden und der Mündung des Abzugsrohres zu fassen vermag, beiläufig 2 Centner oder 50 Maafs für Gradirfässer von 4 Fufs Durchmesser; nach einiger Zeit (2 bis 3 Stunden) ist das Aufgegossene daselbst angelangt und in ein untergesetztes Gefäfs abgeflossen. Die Essigbildner sind bei weitem nicht im Stande, die Mischung auf einmal in Essig zu verwandeln; sie erscheint zwar mit dem erstenmale schon lebhaft sauer, enthält aber noch viel unzersetzten Alkohol. Es ist darum nothwendig, selbst bei dem besten Gange der Fässer, sie wenigstens dreimal, zuweilen noch öfter, durchlaufen zu lassen. Der Geschmack und Geruch der ablaufenden Flüssigkeit giebt zwar einigen, aber doch nur sehr vagen Anhaltspunkt über den Fortschritt der Essigbildung. Um diesen mit Sicherheit beurtheilen zu können und bestimmt zu wissen, ob das in Säuerung begriffene Essiggut gänzlich in Essig verwandelt ist, oder nicht, bedient man sich am besten des Aräometers (s. w. u.). — Aufser dem angenehm weinig sauren Geruch, der sich aus den Essigbildnern entwickelt, ist noch eine andere Erscheinung auffallend, nämlich die selbstständige Wärmeentwickelung im Inneren der Fässer; sie macht sich als eine Temperaturerhöhung von 6 — 8° C. bemerklich, die mit der Thätigkeit in denselben steigt und fällt. Weil sie den besten Prüfstein über den Gang der Essigbildung abgiebt, so sind in allen gut eingerichteten Fabriken die Fässer in der halben Höhe mit einer Oeffnung versehen, in welche ein Thermometer eingelassen wird, dessen Scala hervorsieht. Wenn man Essig von 5% Stärke verfertigt, so ist dazu (nach oben) eine Mischung von $^1/_{25}$ Alkohol nöthig, welcher bei seiner Umwandlung so viel Wärme erzeugt, dass damit die 25 Gew.-Thle. Mischung auf 85° C. erwärmt werden können. Wenn die Umwandlung nun zusammengenommen 12 Stunden dauert, so wird die Temperatur um $\frac{85}{12} = 7{,}1°$ C. über die Temperatur der Umgebung steigen, oder um so höher, je stärker der Essig und je rascher seine Bildung stattfindet und umgekehrt. —

Bei der Zubereitung der Essigmischung verfahren nicht alle Praktiker auf gleiche Weise, sondern es finden Verschiedenheiten Statt, die nicht übergangen werden können. Anstatt nämlich das betreffende Quantum Branntwein gleich anfangs auf einmal zuzusetzen, pflegen Viele dasselbe zu fractioniren und bei dem ersten Uebergiefsen z. B. $^6/_{10}$, vor dem zweiten Uebergiefsen $^3/_{10}$ und vor dem letzten Uebergiefsen das fehlende $^1/_{10}$ hinzuzufügen. Es ist dies allerdings rationeller, denn da bei dem ersten Durchgehen des Essiggutes durch die Essigbildner ein Theil des Alkohols, gesetzt die Hälfte, der Umwandlung in Essig entgeht, so wird von dieser Hälfte doch so viel verdunsten und durch den Luftzug verloren gehen, als der herrschenden Temperatur entspricht. Diesem Verluste wird durch das Fractioniren vorgebeugt; es sollte nie unterlassen werden, wenn man starke Essige macht, d. h. solche, die fünf oder mehr Procent enthalten.

Digitized by Google

Eine weitere Verschiedenheit zeigt die Praxis in dem Verhältniss, in welchem die einzelnen Essigbildner einer Fabrik zu einander stehen. Während manche Fabrikanten das Essiggut beim zweiten Aufgiefsen auf das folgende, beim dritten Aufgiefsen auf ein drittes Essigfass giefsen, so machen andere das Gut vollständig auf einem und demselben Fasse fertig, welches alsdann getrennt arbeitet; noch andere lassen das ablaufende Gut aus allen Bildnern in ein einziges Sammelgefäfs zusammenrinnen, woraus es dann wieder über dieselben vertheilt wird u. s. f., bis es fertiger Essig ist. — In einem der ersten Fälle befinden sich in der Regel diejenigen, welche das von den Fässern Ablaufende in Eimern sammeln, auf Leitern auf das Fass emportragen und aufgiefsen. In dem letzten Falle dagegen diejenigen, die diese Art zu mühsam, zeitraubend und kostspielig finden und es vorziehen, in der Mitte des Locals einen Sammelbottich anzulegen, worin das Gut aus allen Fässern zusammenläuft und von wo aus die Speisung der einzelnen Essigbildner mit einer Druckpumpe und Röhrenleitung stattfindet. — Die Verfahrungsweise, den Essig immer auf einem und demselben Bildner anzufangen und einen anderen Bildner ausschliefslich zum Fertigmachen zu benutzen, hat den Nachtheil, dass die Thätigkeit in dem letzteren immer vergleichungsweise schwach ist und daher leichter abfällt, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die Ordnung umkehrt. — Ursprünglich sind die Essigbildner mit gar keinem Siebboden oder Siebbottich ausgestattet gewesen; sie wurden durch den Arbeiter vertreten, der in kurzen Zwischenräumen, etwa von ½ Stunde zu ½ Stunde, kleine Quantitäten (5 bis 10 Pfd.) Essiggut über die Oberfläche *der Spähne* aus der Hand vertheilte. Dieses Verfahren kann beinahe als obsolet betrachtet werden. Man begreift leicht, dass alle diese Abweichungen nur aus dem Bestreben hervorgehen, die Kosten der Einrichtung mit der Ausgabe für Arbeitslohn in richtiges Verhältniss zu setzen. Denn kleine Fabrikanten, besonders solche, welche die Essigerzeugung bei einem anderen Geschäfte nebenher treiben und gleichsam nur die müssigen Stunden ihrer Arbeiter mit der Bedienung der Essigstube ausfüllen, werden das Aufgiefsen auf die einfachste Weise, aus der Hand und mit Eimern, betreiben. Dagegen haben gröfsere Etablissements ein Interesse, möglichst an Arbeitslohn zu sparen, also die Leistung des einzelnen Arbeiters durch Anlegung von Pumpen etc. gleichsam zu vervielfältigen.

Der Betrieb der Schnellessigfässer hat übrigens eine viel wichtigere Seite als die oben besprochene, eine Seite, der von den Praktikern immer am wenigsten Aufmerksamkeit geschenkt wird: die Ventilation der Essigstube und die Speisung der Essigbildner mit frischer Luft. Es ist von selbst einleuchtend — und bereits zu Anfang dieses Artikels unter den Grundbedingungen aufgezählt worden —, dass das Essiggut in der Essigbildung nur dann gehörig fortschreiten kann, wenn die verbrauchte, d. i. ihres Sauerstoffs beraubte Luft ununterbrochen und im richtigen Zeitverhältniss gegen frische ausgewechselt wird.

Dieser Bedingung kann in der Ausführung auf zwei Wegen genügt werden: entweder ventilirt man direct und unmittelbar das Gradirfass, oder man stellt einen gehörigen Luftwechsel in der Essigstube her und lässt alle Zugöffnungen des Essigbildners frei mit diesem ventilirten Raume communiciren. In beiden Fällen schöpfen die unteren Zuglöcher ihre Luft aus der Essigstube, im ersten Falle aber wird sie bei ihrem

Digitized by Google

Austritt durch die oberen Zugöffnungen in Röhren aufgefangen und in's Freie geleitet; im zweiten Falle dagegen, der in der Praxis bei weitem der häufigste ist, strömt diese verbrauchte Luft immer wieder in die Essigstube zurück.

Aus diesem Sachverhalt folgt, dass die Ventilation der Essigstube für alle Fälle eine Nothwendigkeit ist. —

Bei dem alten, langsamen Verfahren war der zufällige Luftwechsel durch die Ritzen der Thüren und Fenster, durch das Aus- und Eingehen etc., hinreichend, um den sehr langsamen Verbrauch an Sauerstoff auszugleichen. Die Ventilation fand gleichsam von selbst, ohne besonderes Zuthun, Statt und war jedenfalls ein Moment, welches sich der Aufmerksamkeit des Essigfabrikanten in keiner Weise aufdrängte. Mit solchen Gewohnheiten und Vorurtheilen adoptirte man nun die neue Methode der Schnellessigfabrikation und war viel zu wenig geneigt einzusehen, dass bei der nunmehr so bedeutend vermehrten Intensität des Essigbildungsprocesses der blofs zufällige Luftwechsel nicht mehr ausreichend seyn konnte. Zu gleicher Zeit flöfste der sonst richtige Grundsatz des Zusammenhaltens der Wärme in der Essigstube der Praxis eine Abneigung gegen eine kräftige Ventilation ein, bei welcher nothwendig viel warme Luft als scheinbarer Verlust entweicht. Ueber die Quantität des Luftverbrauches in einem Gradirfasse, der das natürliche Maafs der Ventilation ist, kann man sich leicht durch Rechnung einen bestimmten Begriff verschaffen.

Angenommen es seyen in einer Essigstube von 384 Cub.-Met. Inhalt (12 Met. lang, 8 Met. breit und 4 Met. hoch) 30 Essigbildner aufgestellt, welche täglich 13 Ohm (= 13 × 160 Litres) fertigen Essig zu 5 Proc. Essigsäurehydrat liefern, so wird dazu (nach S. 983) der Sauerstoff von 186 Cub.-Met. Luft vollständig verbraucht. Mithin wäre — selbst wenn die Holzmasse des Mobiliars nicht abgerechnet wird — der Sauerstoff der in der Essigstube befindlichen Luft alle $\frac{384}{186} \times 17 = 35$ Stunden vollkommen absorbirt und es müsste diese Luft wenigstens alle 35 Stunden erneuert werden. Da sie hierbei nicht anders als mit der Temperatur der Essigstube, z. B. 20° C., entweichen kann, so ist der ganze Betrag der dabei fortgehenden Wärme ein principmäfsiger Verlust, der höchstens durch Nebenbenutzungen vermindert werden kann. Die Wärmequantität, welche mit jenen 186 Cub.-Met. Luft von 20° C. weggeht, würde z. B. hinreichen, um 47 Pfd. Wasser von 0° C. auf 100° zu erwärmen. —

Wenn sich nun nach der vorstehenden Berechnung schon ein starkes Ventilationsbedürfniss, d. h. ein Bedürfniss von 384 Cub.-Met. Luft in 35 Stunden herausstellt, so darf dabei nicht übersehen werden, dass eben diese Berechnung von der gänzlich unmöglichen Voraussetzung ausgegangen ist, als könne der Essigbildungsprocess bis zur gänzlichen Erschöpfung des Luftsauerstoffs bestehen und fortdauern. In der Wirklichkeit wird er schon zum Stillstand kommen, und seine Intensität auf Null herabgekommen seyn, ehe die Hälfte absorbirt ist, so dass die Erneuerung wenigstens doppelt oder dreimal so rasch stattfinden muss. Der Grund davon liegt darin, dass das Essiggut zu viel Zeit bedarf, um die letzten Antheile Sauerstoff aus der Luft gleichsam herauszufinden und aufzunehmen, wodurch die Kraft des Processes am Ende gänzlich geschwächt wird.

Digitized by Google

Nach diesen Erörterungen bleibt es noch übrig, die bestehenden praktischen Einrichtungen mit den theoretischen Anforderungen in Vergleich zu ziehen.

Bei der Mehrzahl der Essigfabriken münden die für den Aus- und Eintritt des Luftzuges bestimmten Oeffnungen, wie bereits angegeben, frei in die Atmosphäre der Essigstube. Die Folge dieser mangelhaften Einrichtung ist die, dass aus dem oberen Theile des Fasses entweichende, mehr oder weniger entsauerstoffte Luft sich unaufhörlich mit dieser Atmosphäre wieder mischt, an den Strömungen Antheil nimmt, welche die Heizung der Essigstube hervorruft und somit immer wieder durch die unteren oder Eintrittsöffnungen in den Essigbildner zurückgeführt wird; es sey denn, dass dem durch eine um so viel vermehrte Ventilation (zufällige oder absichtliche) gesteuert wird. Alsdann hat man aber das ursprünglich erforderliche Maafs derselben bereits überschritten. Einer von beiden Fehlern ist also unvermeidlich: entweder sind die Essigbildner mit Luft gespeist, die ihren vollen Sauerstoffgehalt nicht mehr hat, oder man verschwendet durch übertriebene Ventilation an Brennstoff. Der erste Fehler tritt ein, wenn die Essigstuben — wie man sehr häufig findet — nicht für die Ventilation besonders eingerichtet sind; er ist nur dann zuweilen unmerklich, wenn der Raum des Locals im Verhältniss zur Anzahl der darin thätigen Essigbildner sehr grofs ist. Mit dem zweiten Fehler sind diejenigen Fabriken behaftet, deren Essigstuben zwar ventilirt werden können, aber dabei die verbrauchte Luft aus den Bildnern empfangen. Das gewöhnliche und auch völlig ausreichende Mittel zur Ventilation der Essigstuben sind zwei weite Oeffnungen mit Schiebern zum Reguliren, wovon die eine nahe am Boden (am unteren Theile der Thür), die andere nahe an der Decke (in der obersten Fensterscheibe) angebracht ist. Auch geschieht es häufig, dass man die Ventilation einfach mittelst eines Ofens hervorbringt, der von innen mit Luft aus dem Zimmer gespeist wird; dieses Mittel ist übrigens sehr unvollkommen, weil ein solcher Ofen die Luft nicht von oben, sondern vom Boden aus aufsaugt, weil er also die von den Essigbildnern ausgehauchte Luft — anstatt sie mehr unmittelbar wegzuführen — sich erst mit der Atmosphäre des Locals mischen lässt, ja förmlich dazu zwingt. — Es kann demnach als eine zweckmäfsige Einrichtung nur eine solche gelten, bei der die ausgehauchte Luft aus den Essigbildern unmittelbar mittelst Röhren in's Freie geleitet wird. Alsdann tritt die Ventilation des Zimmers aus der Kategorie der Nothwendigkeiten in diejenigen einer unterstützenden oder Hülfsvorrichtung, wozu ein Ofen jener Art hinreicht.

Aus der grofsen Unaufmerksamkeit, womit die Ventilation durchschnittlich betrieben wird, erklären sich zum grofsen Theil die vielfachen Störungen im regelmäfsigen Verlaufe, der Essigbildung, worüber so häufig Klage geführt wird. Diese Störungen, welche wie Krankheiten der Essigbildner erscheinen und in ihren zahlreichen Modificationen und Abstufungen eine förmliche Pathologie dieses Processes ausmachen, gehen nicht sowohl auf eine eigentliche Unthätigkeit der Essigbildner, als vielmehr auf eine mangelhafte Thätigkeit hinaus, die in ihrer halben Entwickelung stehen bleibt. Das sogenannte »Dunsten« der Essigbildner, sonst ein Zeichen des guten Ganges, erscheint eher vermehrt, es entweichen mehr Dämpfe, dir aber stechend und die Augen angreifend, statt angenehm weinig-sauer riechen; endlich zeigen die Proben, dass in dem abfliefsenden Essiggute der Alkohol verschwunden, aber auch kein

Digitized by Google

oder nur wenig Essig vorhanden ist. Anstatt Essig bekommt man alsdann eine fade schmeckende, oft trübe, unbrauchbare Flüssigkeit.

Liebig hat gezeigt, dass dieses missrathene Product, mit Aetzkali erhitzt, dunkelbraun wird und auf Zusatz einer Säure Aldehydharz fallen lässt und nach Zusatz von salpetersaurem Silber und Ammoniak Silber reducirt, also ohne Zweifel Aldehyd enthält, was bei Essig von gutem Gang nie der Fall ist. Es geht daraus hervor, dass die Umwandlung des Alkohols bei Mangel an Luftwechsel in den Fässern nur das erste Stadium, die Bildung von Aldehyd, erreicht, der bei seiner grofsen Flüchtigkeit zum gröfsten Theil verdunstet und den stechenden, augenreizenden Dunst bedingt.

In einem beobachteten Falle erhielt man in einer Essigfabrik, in welcher keine besondere Ventilation angebracht, auch die verbrauchte Luft nicht nach aufsen abgeleitet war, aus sechs (aber kleinen) Essigbildnern Jahre lang einen Essig von tadelloser Qualität, dessen lebhafter Absatz den Eigenthümer veranlasste, die Anzahl der Gradirfässer um zwei zu vermehren. Von diesem Zeitpunkte an nahm der Gehalt des Essigs, bei gleichbleibender Stärke des Essiggutes, rasch ab und zwar in sämmtlichen acht Fässern, so dass nur noch ein fades aldehydhaltiges Product erhalten wurde. — Natürlich erreicht das Uebel nicht immer diesen extremen Grad, sondern man erhält in hundert anderen Fällen einen zwar noch verkäuflichen, aber doch aldehydhaltigen Essig, dem ein Theil der erwarteten Procente seines Gehaltes fehlt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine solche Herabstimmung der Essigbildung oder Krankheit der Gradirfässer, wenn sie einmal Platz gegriffen, durch eine blofse Wiederherstellung der Bedingungen eines guten Ganges, also besonders gehörigen Luftwechsels, nicht mehr ausgerottet werden kann, sondern wie durch Ansteckung fortwirkt. Es bleibt in der Regel nichts übrig, als die Fässer auseinander zu nehmen, alle Theile gründlich zu reinigen, zu trocknen, einzusäuern und ganz von Neuem zu beginnen.

Ein anderer, nicht minder vernachlässigter Punkt der Einrichtung der Essigbildner ist das Verhältniss der Eintrittsöffnungen zu den Austrittsöffnungen der Zugluft. Wenn die durch den Bildner strömende Luft alles Sauerstoffs beraubt wird, so vermindert sich ihr Volum um $^1/_5$; da aber die Absorption in der Wirklichkeit viel geringer ist und die Luft bei ihrem Durchzug eine Temperaturerhöhung von beiläufig 6°, also eine Ausdehnung, erfährt, so kann ihr Volum beim Austritt nur sehr unbedeutend verändert seyn. Darnach müsste die Weite der Austrittsöffnungen zusammengenommen ebenso grofs seyn, als die Weite der Eintrittsöffnungen; dessenungeachtet findet man aus schwer einzusehenden Gründen fast überall das Gegentheil, und jene bedeutend, oft um die Hälfte enger. — Ueber die Weite der Zugöffnungen ist schwer, oder vielmehr unmöglich, etwas Bestimmtes anzugeben, da — wenn auch alles Uebrige bekannt ist und berechnet werden kann — der Widerstand, welchen der Zug bei seinem Durchgange durch die Spähne erfährt, aus natürlichen Gründen durchaus wechselnd und in jedem einzelnen Falle ein anderer ist. Man wird daher am besten thun, lieber viele Eintrittsöffnungen anzulegen und dieselben mittelst Pfropfen so zu reguliren, dass die Temperatur im Essigbildner ihren höchsten Stand behauptet; den Abzugsöffnungen aber zusammen ein gleiches Lumen mit jenen zu geben und sie sämmtlich offen zu lassen, weil doch nie mehr Luft oben entweichen kann, als man unten durch das Reguliren einlässt.

Die Erfahrung lehrt, dass man selbst bei gesundem Gange und regelmäfsigem Betriebe immer etwas weniger und zugleich schwächeren Essig erhält, als die Quantität und Stärke des Essiggutes der Theorie nach liefern sollte. Der Verlust an der Quantität des Essigs ist nicht von Belang; er beträgt dem Maafse nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc.; dagegen ist die Einbufse, die man an seiner Qualität oder Stärke erleidet, viel bedeutender.

Vielfache Untersuchungen haben dargethan, dass das, was man fertigen Essig nennt, also die von dem Essigbildner abgenommene Flüssigkeit, stets eine gewisse Menge unveränderten Alkohol enthält. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man den Essig mit Kali genau neutralisirt und der Destillation unterwirft. — Wird nun der unveränderte Alkohol des Essigs und der der gebildeten Essigsäure entsprechende Antheil zusammengenommen von dem Alkoholgehalt des verarbeiteten Essiggutes abgezogen, so wird sich stets ein namhafter Unterschied ergeben, welcher den mit der Fabrikation verbundenen Alkoholverlust vorstellt. Es liegt auf der Hand, dass diese Verluste von der Verdunstung herrühren, wodurch ein Theil der im Essiggute enthaltenen Flüssigkeiten als Dämpfe mit der Luft fortgeführt werden. Schon der Geruch lässt den Alkohol, wohl auch unter Umständen den Aldehyd erkennen, dass aber auch Essigsäure verdampft wird, beweist das schleunige Angegriffenwerden des Kalkverputzes der Essigstube und die Bleizuckerbildung am Fensterblei da, wo die Luft aus den Fässern hingelangen kann. — Der in Rede stehende Verlust durch Verdunstung wird stets im Verhältniss der Temperatur der Essigbildner und der Luftmenge stehen, welche die Fässer passirt. Selbst wenn aller Sauerstoff in den Fässern absorbirt *würde*, so würden doch immer $\frac{4}{5}$ Volum Stickstoff entweichen *und eine bemerkliche* Menge Dämpfe entführen: so aber, wie es sich *in* der Praxis gestaltet (wo die Absorption unvollständig ist), wird nicht blofs der Stickstoff der verbrauchten, sondern auch die Masse der unthätig durch die Fässer streichenden Luft an dieser Verdunstung betheiligt seyn. Die Menge der unthätigen Luft ist grofs bei schlechtwirkender Gradireinrichtung und mangelhafter Vertheilung des Essiggutes; sie ist kleiner, wenn die Gradireinrichtung eine vollständigere Zertheilung desselben und Berührung mit der Luft bewirkt. Da nun selbst bei gleicher Herstellung und möglichster Aufmerksamkeit die Gradirvorrichtungen verschiedener Essigbildner und Fabriken — wegen Ungleichheit in Beschaffenheit in der Schichtung der Spähne, wegen Ungleichheit in der Lage und dem Zustande der Seihebottiche etc. — grofse Verschiedenheiten in ihrem Nutzeffect darbieten, so ist man über die Menge der unthätig durchstreichenden Luft und folglich den Betrag des Fabrikationsverlustes stets in Ungewissheit. Um zu einem allgemeinen Schlusse über die Gröfse und über die Mittel zur Verminderung dieser Verluste zu gelangen, müssten also genaue und vielfache Beobachtungen und Bestimmungen an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Umständen angestellt werden, um die Zufälligkeiten aufser Einfluss zu setzen. Einen auf diese Weise aufgestellten, allgemein gültigen Anhaltspunkt besitzt man bis jetzt noch nicht. In einem concreten Falle hat die Beobachtung indessen nun Folgendes gelehrt [1]):

Die Versuche wurden in einer Fabrik angestellt, worin sechs Essigbildner von 80 Zoll Höhe und 40 Zoll Weite von der oben beschriebe-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII. S. 113.

Digitized by Google

nen Einrichtung bei völlig gesundem Gange auf Essig von 3 bis 4 Proc. Säuregehalt betrieben wurden. Die jedesmal in Arbeit genommene Mischung, oder das Essiggut, bestand aus:

360 Litres Wasser
40 » Branntwein von 44 bis 45 Proc. Tralles

zusammen 400 Litres, welche im jährlichen Durchschnitt zwischen 393 und 395 Litres Essig von 2,6 Proc. Essigsäurehydrat und 1 Proc. Alkohol lieferten.

In Gewichtsverhältnissen ausgedrückt hatte man also:

verarbeitet eine Mischung von [1]):		erhalten eine Mischung von:	
Wasser	720 Pfd.	Wasser	754½ Pfd.
Branntwein zu 45 Proc. Tralles	75½ »	Essigsäurehydrat . .	21 »
		Branntwein zu 45 Proc. T.	22½ »
	795½ Pfd.		798 Pfd.
	Essiggut		fertiger Essig

Der fertige Essig entspricht, wegen der 21 Pfd. Essigsäure, 45 Pfd. Branntwein von 45 Proc. Tralles; diese und den unverändert gebliebenen Antheil — also zusammen $45 + 22\frac{1}{2} = 67\frac{1}{2}$ Pfd. — von den $75\frac{1}{2}$ Branntwein abgezogen, welche wirklich verarbeitet wurden, bleiben $75\frac{1}{2} - 67\frac{1}{2} = 8$ Pfd. Branntwein von 45 Proc. Tralles als Fabrikationsverlust, entsprechend 10 Proc. dem Gewichte, oder $8\frac{1}{2}$ Proc. dem Maafse nach.

Während der Arbeit betrug die Temperatur in den Essigbildnern nie unter 29° C. und nie über 33° C. Zahlreiche eudiometrische Analysen der daraus entweichenden Luft, wozu die Proben aus verschiedenen Fässern und zu verschiedenen Epochen der Essigbildung geschöpft waren, ergaben den Sauerstoffgehalt derselben mit wenigen Abweichungen, die zwischen 16,9 und 20,6 schwankten, im Mittel zu 19,1 Vol.-Proc. —

Bei der Bildung jener 21 Pfd. Essigsäurehydrat sind nun (bei der Temperatur der Essigstube = 26° C.) 20,36 Cub.-Metr. Luft verbraucht, nämlich 4,27 Cub.-Metr. Sauerstoff absorbirt und folglich 16,09 Cub.-Metr. Stickstoff abgeschieden worden.

Beide Daten — nämlich die Menge der wirklich verbrauchten Luft (= 20,36 Cub.-Metr.) und das Sauerstoffverhältniss der aus dem Essigbildner entweichenden Luft (= 19,1 Vol.-Proc.) — zusammengefasst, führen zu dem Schlusse [2]), dass (in den 48 Arbeitsstunden):

1) 162,7 Cub.-Metr. unthätige Luft (von 26° C.) durch die sechs Essigbildner gestrichen, dass

2) $162,7 + 20,36 = 183$ Cub.-Metr. Luft von 26° C. in die sechs Fässer zusammen oder $\frac{183}{6} = 30,5$ Cub.-Metr. Luft in jedes einzelne Fass eingetreten sind, und dass endlich

---

[1]) 1 Pfd. = 0,5 Kilogrm.

[2]) Wenn nämlich $\frac{1}{n}$ das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff in der ausströmenden Luft, wenn ferner a der Stickstoff der zur Essigbildung verbrauchten Luft und x das Volum der unthätig durchstreichenden Luft in C.-M. bedeutet, so hat man $x = \frac{a}{0,21\,n - 1}$ C.-M.

3) 162,7 + 16,09 = 178,8 Cub.-Metr. Luft von 26° aus den sechs zusammen, oder $\frac{178,8}{6} = 29,8$ Cub.-Metr. von 26° C. aus jedem einzelnen Fasse ausgeströmt sind. Bei dem Ausströmen hatten sie aber bereits die Temperatur der Fässer, d. i. 31° C., angenommen, und sich also auf 30,3 Cub.-Metr. ausgedehnt.

4) Dass in der Wirklichkeit $\frac{183}{20,36} = 9$mal mehr Luft durch die Fässer strich, als der Theorie nach nöthig gewesen wäre.

Da die acht Eintrittsöffnungen für den Zug 1,3 Zoll Durchmesser besitzen und durchschnittlich vier derselben offen waren, so kann die Eintrittsgeschwindigkeit des Luftzuges in jede Oeffnung nur 2 Zoll in der Secunde betragen. —

Es ist sehr zu bedauern, dass die wissenschaftlichen Untersuchungen diesem Gegenstande bis jetzt so fremd geblieben sind. Obgleich daher das obige Beispiel sehr isolirt steht, obgleich der demselben zu Grunde liegende Betrieb nach seinen Leistungen entschieden mehr zu den mittelmäfsigen, als besseren gehört und der berechnete Verlust in vielen Fällen geringer ausfallen wird, so lassen sich doch nichts desto weniger einige allgemeine Folgerungen ziehen.

Zunächst sieht man, dass das Volum der ausströmenden Luft — zur Bestätigung des oben Gesagten — nicht geringer ist, als das der einströmenden Luft, und folglich kein Grund vorhanden, die oberen Oeffnungen enger als die unteren zu machen.

Ferner ist es einleuchtend, dass selbst bei einem Betriebe von dem doppelten Nutzeffect immer noch eine enorm viel (vier bis fünfmal) gröfsere Luftmenge durch die Fässer strömt, als streng genommen nöthig ist. Wenn man bedenkt, dass dieses Uebermaafs von Luft in doppelter Weise, nämlich durch vermehrte Verdunstung und zugleich durch eine bedeutende Wärmeentziehung schädlich wirkt, so wird man darin ohne Zweifel die Hauptquelle der Mangelhaftigkeit des Schnellessigbetriebes erkennen.

So z. B. würde die Wärme, welche in jenem Falle mit den 162,7 Cub.-Metr. Luft von 26° entweicht, die Temperatur des Essiggutes um 3° bis 4° C. gesteigert haben.

Nach allem dem unterliegt es keinem Zweifel, dass die Schnellessigfabrikation, bei aller Trefflichkeit des Princips, doch in der Ausführung noch mangelhaft ist und darum bei weitem in ihren Leistungen und Nutzeffect hinter denjenigen Erwartungen zurückbleibt, zu denen man im Grunde berechtigt ist. Wenn die Essigbildner nun auf der einen Seite eine hinreichende Speisung mit Luft bewirken, so kann der mangelhafte Erfolg nur darin seine Erklärung finden, dass auf der anderen Seite die Vertheilung und allseitige Berührung der Luft und des Essiggutes bei weitem nicht den beabsichtigten Grad erreichen.

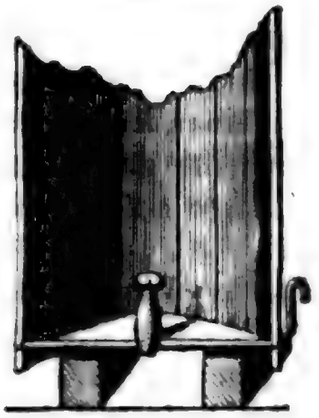
In der That kann man sich leicht davon überzeugen, dass es in der Praxis fast unmöglich ist, die Seihebottiche, welche die Vertheilung des Essiggutes bewirken, in gehöriger Ordnung zu erhalten. Man wird beinahe immer eine gewisse Anzahl der Oeffnungen mit den Bindfaden oder Kornähren verstopft und selten alle zugleich in Gang finden. Auch möchte es ebenso schwer seyn, einen Essigbildner anzutreffen, dessen Seihebottich vollkommen waagerecht steht, und nicht durch Werfung oder sonst wie,

Digitized by Google

nach der einen oder anderen Seite gewichen ist. Eine gleichmäfsige Vertheilung des Essiggutes über den ganzen Querschnitt des Bildners wird also vielmehr seltener Ausnahme, als Regel seyn. Aber auch die Spähne, welche diese Unregelmäfsigkeit überkommen, sind meistens in einem Zustande, der sie geneigt macht, die ungleiche Vertheilung zu vermehren statt zu compensiren; denn es ist beinahe unvermeidlich, sie so herzustellen und so einzuschichten, dass sie nicht der herabrinnenden Flüssigkeit an einigen Stellen vorzugsweise durch eine dichtere Lage den Weg versperren und an anderen Stellen durch eine lückenhafte Anordnung vorzugsweise eine allzubequeme Bahn eröffnen. Das Essiggut wird mit einem Worte auf seinem Wege, statt in Gestalt eines Regens oder tropfenweise, viel zu häufig in dickeren, zusammenhängenden Strömen auftreten. — In ähnlicher Weise wird es sich mit der Luft verhalten. Bei der gewöhnlichen Einrichtung tritt sie in der Region ein, wo ihr die Spähne gerade die freieste Bahn lassen, nämlich an der Wand des Essigbildners. Zwischen den Spähnen und der Wand des Fasses, wie es in der Natur der Sache liegt, einen weiteren Spielraum und weniger Hindernisse findend, wird sie vorwiegend diesen Weg wählen und wenig Veranlassung haben, sich in dem Inneren des Fasses zu verbreiten.

Viel zweckmäfsiger ist darum die in der Fig. 85 dargestellte Einrichtung des Luftzuges, wobei dieser gerade von dem Centrum ausgeht. In der Mitte des Fassbodens ist ein hölzernes Rohr wasserdicht eingesetzt, welches bis nahe unter den falschen Boden und jedenfalls um 1 bis 2 Zoll höher hinaufreicht, als das heberförmige Abzapfrohr. Unter dem Knopfe sind ringsherum symmetrisch eine Anzahl Löcher eingebohrt, hoch genug, dass sie stets 1 bis 2 Zoll über den Spiegel der Flüssigkeit hervorragen. Die Wirksamkeit dieser Einrichtung ist von selbst verständlich. Damit nun der Zug nicht ausschliefslich in der Mitte stattfindet, müssen die oberen Zugröhren mehr nach der Peripherie hin angebracht werden.

Fig. 85.



Damit ist allerdings viel verbessert, aber keineswegs das Gesammtübel gehoben und für fernere Verbesserungen bleibt noch ein weites Feld. In England, wo die Essiggewinnung aus alkoholischen Flüssigkeiten sonst wegen der enormen Besteuerung der Spirituosen unmöglich war, hat man in neuerer Zeit angefangen — ob mit bleibendem Erfolg, sind wir nicht im Stande anzugeben — die Schnellessigfabrikation mit einer künstlichen Umgebung der Steuer zu adoptiren. Die Art der Ausführung dieser Methode beurkundet in so hohem Grade jenen den Britten eigenthümlichen technischen Takt, dass ihre Beschreibung uns wenigstens viele schätzbare Winke für jene Verbesserungen zu enthalten scheint.

Obgleich sie mit der Verarbeitung der Kartoffelstärke beginnt, so ist doch bei der englischen Schnellessigfabrikation der Alkohol ebenso gut der wahre Ausgangspunkt, als bei jeder anderen. Dadurch ist der etwas eigenthümliche Gang motivirt, den man einschlägt, um sich das Essiggut zu verschaffen. Man beginnt damit, die Stärke mittelst Schwefelsäure in Zucker zu verwandeln, und durchläuft somit zwei Stadien mehr als bei uns, wo man mit dem Branntwein anfängt. Die zuckerige Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure durch Kalk abgestumpft ist, wird der geistigen Gährung unterworfen und nach deren Beendigung und ge-

Digitized by Google

schehener Klärung ohne Weiteres als Essiggut verarbeitet. Dieser etwas eigenthümliche Gang ist nämlich dadurch motivirt, dass man die weingeistige Flüssigkeit nur als Uebergangs- oder Zwischenproduct auftreten lassen, d. h. die Destillation vermeiden muss; denn die Steuerpflichtigkeit haftet eben an dem Begriffe des Destillats. Die Verarbeitung des Essiggutes geschieht in Essigbildnern von schwach conischer Gestalt, am Fufse 14′, oben 15′ weit und 13 Fufs hoch, also von 2145 C.-F. Inhalt.

Schon in diesen gröfseren Dimensionen liegt ein entschiedener Vortheil, weil dadurch für gleichen Inhalt eine viel kleinere Oberfläche geboten ist und sich daraus eine geringere Abkühlung oder Wärmezerstreuung und eine Ersparniss an Daubenholz ergiebt. In einem einzigen Fasse der Art wird säglich so viel Essig fertig, als bei uns in sechs Essigbildnern von 8 Fufs Höhe und 4 Fufs Weite. Diese letzteren haben zusammengenommen 603 Q.-F. Daubenfläche, jenes grofse 611 Q.-F.; bei dieser fast gleichen Oberfläche verhalten sich aber die Inhalte = 2287 C.-F. : 603 C.-F. = 3,79 : 1. Folglich gewährt die englische Einrichtung fast die vierfache Ersparniss an Daubenholz und an Wärme; in dieser letzteren Beziehung ist der Effect in der That so grofs, dass man bei dem ohnehin sehr milden englischen Winter gar nicht nöthig gefunden hat, die Essigstube zu heizen. Jedes Fass hat $2\frac{1}{2}$ Fufs über dem eigentlichen Boden einen falschen Boden und oben einen gut schliefsenden Deckel. Der Raum zwischen beiden ist — bis auf wenige Zoll — nicht mit Spähnen, sondern mit kleinen Holzabschnitten oder Klötzchen angefüllt. Da diese mit der Säge in etwas unregelmäfsiger Gestalt geschnitten werden, so können sie sich nicht dicht aufeinander legen; sie werden im Gegentheil viel regelmäfsigere, besser vertheilte Zwischenräume bilden, und zwar von bleibender Art, weil sie ihre anfängliche Lage während des Betriebes nicht mehr ändern können.

In einer gewissen Höhe über dem Essigbildner ist der Vorrathsbehälter angebracht. Von da aus strömt das Essiggut abwärts, also mit einem gewissen Falle, durch ein senkrechtes Rohr in den oberen Theil des Gradirfasses, zwischen den Deckel und die Oberfläche der Spähne, wo es durch eine sinnreiche, dem englischen Biermaischprocesse entliehene Vorrichtung in einem Regen vertheilt wird, der höchst gleichmäfsig auf die Spähne herabrinnt. Unterhalb des Fassdeckels trägt das senkrechte Rohr nämlich ein Kreuz aus zwei horizontalen Röhren von derselben Weite und nahe so lang als der Radius des Fasses. Die vier Enden des Kreuzes sind geschlossen, aber an der unteren, den Holzabschnitten zugekehrten Seite sind an jedem Schenkel eine Reihe sehr feiner Oeffnungen gebohrt. Das herabströmende Essiggut vertheilt sich also horizontal in die vier Arme und spritzt, wie durch eine Brause, vermöge seines Druckes durch jene in Reihen angebrachte Oeffnungen in feinen Strahlen hervor. Damit nun nicht blofs 4 Richtungen, sondern die ganze Oberfläche der Spähne begossen werden, so ist das ganze Röhrensystem um seine verticale Axe und zwar in langsamer Rotation drehbar. Die Unmöglichkeit, eine so vollständige Vertheilung des Essiggutes auch nur entfernt mittelst der Siebbütte hervorzubringen, erhellt von selbst.

Was den Luftwechsel betrifft, so geht derselbe in den englischen Gradirfässern nicht nach dem Princip der Kamine von unten nach oben, sondern vermöge der Thätigkeit damit verbundener Luftpumpen von oben nach unten vor sich. Im Centrum des Fasses tritt durch den

Digitized by Google

Boden ein weites Rohr ein, von der Einrichtung wie in Fig. 85, bis nahe unter den falschen Boden. Dieses ist das Luftsaugrohr, welches mit der doppeltwirkenden Pumpe, die ein umgekehrtes Baader'sches Glockengebläse ist, zusammenhängt. Die verbrauchte Luft wird also aus dem unteren Theile des Gradirfasses aufgesaugt, während die frische Luft durch die Oeffnung des Deckels von oben nachströmt. Die verbrauchte und von der Pumpe aufgesaugte Luft ist genöthigt, beim Niedergehen der Glocken durch das Sperrwasser zu entweichen, worin alle Weingeist- und Essigsäure-Dämpfe verdichtet werden.

Die Vortheile einer solchen Einrichtung liegen auf der Hand: die durch die Essigbildung erzeugte Wärme wird viel vollständiger zusammengehalten; die Zertheilung der Flüssigkeit ist viel gleichförmiger und ununterbrochen; ferner ist die Ventilation des Essigbildners von seinem Temperaturzustande unabhängig gemacht, und kann so regulirt werden, wie es die Mischung und die Stärke ihres Zuflusses erfordern; endlich ist der Verlust durch Verdunstung beinahe Null, weil man das Sperrwasser immer wieder zum Ansatz des Essiggutes benutzt. — Die Entsauerstoffung der Luft geht so weit, dass bei sehr gutem Gange ein mit Bleizuckerlösung getränkter brennender Bindfaden darin erlischt, und beim mittleren Gange wenigstens ein gewöhnlicher Bindfaden nicht mehr brennt. —

Es ist ohne Zweifel, besonders für unsere kleinen Fabrikanten, misslich, dass alle diese Vortheile eine Betriebskraft (Dampfmaschine) voraussetzen, und dadurch einen Kostenaufwand verursachen. Aber es lassen sich gewiss manche der obigen Vorrichtungen an sich unserem deutschen Verfahren einverleiben, z. B. Holzabschnitte, Gröfse der Fässer etc. Auch die Vertheilung des Gutes durch Besprengung muss ausführbar seyn, wenn man auf zweckentsprechende Weise das Röhrenkreuz durch den rückwirkenden Druck der ausströmenden Flüssigkeit in Bewegung setzt.

Im Vorhergehenden ist, als der bei weitem herrschende Fall, die Darstellung des Essigs aus Branntwein bei der Beschreibung zu Grunde gelegt worden. Nach dem bestehenden Betriebe unserer Landwirthschaft ist dieser Branntwein immer Kartoffelbranntwein und folglich mit dem ihm eigenthümlichen Fuselöl behaftet. In der praktischen Essigsiederei pflegt man nun den zum Essig bestimmten Branntwein nie zu entfuseln, weil einmal die Erfahrung gelehrt hat, dass selbst stark fuselnder Branntwein einen Essig liefert, der von Fuselgeschmack völlig frei ist. Diese auffallende Thatsache hat zuerst durch Döbereiner ihre Erklärung gefunden; sie ist zugleich eine interessante Erweiterung der Analogie zwischen Alkohol und Amyloxydhydrat (Fuselöl); denn nach diesem Forscher verwandelt sich das Fuselöl in den Essigbildnern ebenso in Baldriansäure, wie der Alkohol in Essigsäure, indem

1 Aeq. Amyloxydhydrat	=	$C_{10} H_{22} O$, aq.
4 Aeq. Sauerstoff	=	O_4 aufnimmt
		$C_{10} H_{22} O_5$, aq. und damit in
1 Aeq. Baldriansäure	=	$C_{10} H_{18} O_3$, aq. und
2 Aeq. Wasser	=	$H_4 O_2$ zerfällt.

Die Anwendung des Branntweins hat nicht nur das für sich, dass sie sich am besten der gegenwärtigen Richtung der landwirthschaftlichen Industrie anschliefst; sie gewährt auch den Vortheil, dass der Verlauf der Essigbildung am reinsten von Statten geht, am besten zu leiten ist und am wenigsten Nebenerscheinungen und Nebenproducte auftreten. Denn bei Verarbeitung eines Essiggutes aus zuckerigen Flüssigkeiten der Frucht, oder des Malzes, bewirken die darin vorhandenen kleberartigen und gummösen Substanzen die Abscheidung eigenthümlicher, schleimiger und gallertartiger Gebilde, welche sich an Fasswände, Spähne etc. anlegen. Man hat Beispiele gehabt, dass ein Fass Essig sich gänzlich in eine gallertartige Masse verwandelt hat. Wenn diese Gallerte in so hohem Grade überwuchert, so ist es freilich ein Fehler; indessen ist sie in dem Grade, wie sie gewöhnlich als »Essigmutter« auftritt, von den Praktikern gern gesehen und gilt als ein Beförderungsmittel der Essigbildung. Dieses Vorurtheil beruht in der grofsen Menge Essig, die die Gallerte aufgesaugt enthält; der Essig ist aber stets das kräftigste Essigferment.

Die Essigmutter, die die neuere Naturforschung als eines von den niedersten Gebilden der Vegetation, als eine Schimmelpflanze, erkannt und mit den systematischen Namen Mycoderma (Pers.) oder Hygrocrocis (Agardt) bezeichnet hat, bietet ein interessantes Beispiel des Zurücktretens eines, durch Zerstörung pflanzlicher Organe hervorgegangenen Körpers, der Essigsäure, zur organischen Form. Der Entstehung der Essigmutter geht jederzeit eine gewisse Trübheit voraus, worauf sie als schleimige Ablagerung erscheint, die sich zu einer gallertartigen, zusammenhängenden, schlüpfrigen, ziemlich strotzenden Masse entwickelt, von bald hautartiger, bald leberartiger Form und gelblicher, sehr durchsichtiger Farbe. Sie enthält eine reiche Menge aufgesaugten Essig, der sich nur schwer durch Pressen entfernen lässt; leichter geschieht dies durch Trocknen zwischen Löschpapier, wobei sie nach und nach zu einer dünnen durchscheinenden Membran einschrumpft, deren Dicke in keinem Verhältniss zum anfänglichen Volum steht. Zolldicke Essigmutterlebern schwinden zur Dünne des Postpapiers. Wenn man die Essigmutter vor dem Trocknen zerschneidet und fleifsig unter destillirtem Wasser knetet, so erhält man die Membran völlig rein. Sie entwickelt durch trockene Destillation eine saure, ammoniakhaltige Flüssigkeit[1]) mit Hinterlassung von viel Kohle, welche ohne Aschenrückstand verbrennt. Durch die starke Mineralsäure wird die Substanz der Essigmutter in der Kälte nicht angegriffen. Concentrirte Essigsäure löst einen stickstoffhaltigen Körper auf, ebenso Aetzkali. Durch Kochen mit ersterer, oder längere Digestion mit letzterem, kann der stickstoffhaltige Körper vollständig entzogen werden. Mulder[2]), dem man die Kenntniss dieses Verhaltens verdankt, fand in gereinigter, bei 135° C. getrockneter Essigmutter aus Weinessig, worin eingemacht waren:

	Johannisbeeren	grofse Gurken	kleine Gurken
Kohlenstoff	46,75	46,89	46,89
Wasserstoff	6,51	6,52	6,50
Stickstoff			3,87
Sauerstoff			42,74
			100,00.

[1]) Nach Berzelius (Lehrb. VIII. 374) ist dies nicht der Fall.
[2]) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIV. 207 ff.

Er hält jenen mit Kali oder Essigsäure ausziehbaren stickstoffhaltigen Körper für Proteïn, und den Rückstand für Cellulose. Hieraus, und aus seiner Elementar-Analyse zog er den Schluss, dass die Substanz der Essigmutter jeden Ursprungs stets eine Verbindung in dem constanten stöchiometrischen Verhältniss von 1 Aeq. Proteïn mit 4 Aeq. Cellulose sey, ein Schluss, zu dessen Begründung jene Beobachtungen keinenfalls ausreichen dürften. — So viel scheint gewiss und ist für die Essigfabrikation von näherem Interesse, dass die Essigmutter sich in ganz starkem Essig schwierig oder gar nicht, in schwachem leicht, vorzugsweise gern und rasch aber in Essig bildet, welcher neben dem Alkohol noch andere, besonders stickstoffhaltige (Proteïn-) Körper enthält. So in Essig aus Bier, Malzwein, Obstwein, Wein-Trestern, aus Flüssigkeiten, die bei der Stärke- und Hefengewinnung abfallen; vor Allem aber in Essig, worin Früchte etc. eingemacht sind. Ferner muss es als ausgemacht betrachtet werden, dass die Substanz der Essigmutter aus den Bestandtheilen der Essigsäure selbst entsteht, und folglich die Stärke eines Essigs in demselben Maafse abnimmt, als sich die Quantität der Essigmutter vermehrt. Hierin liegt zugleich die Erklärung der so allgemeinen Klage über das Abfallen und Abstehen in Essig eingemachter Früchte und Vegetabilien; diese theilen nämlich dem Essig zuerst eiweifs- und pflanzenleimartige Stoffe mit, welche das Entstehen der Essigmutter befördern. Einmal hervorgerufen, entzieht diese dem Essig im Verlauf ihrer Entwickelung mehr und mehr Säure, und vermehrt dadurch unaufhaltsam die Bedingungen ihres Wachsthumes, bis der Essig in steigender Progression an Stärke abnehmend, zuletzt alle Essigsäure und somit das conservirende Medium verliert. Alsdann ist das Feld für die Fäulniss gewonnen, die unwiderstehlich Platz greift. —

Für die Schnellessigfabrikation hat die Essigmutter den besonderen Nachtheil, dass sie nach und nach die Zwischenräume zwischen den Spähnen ausfüllt und dadurch den Gang der Gradirfässer hemmt. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als mit den Fässern zu verfahren wie bei den oben beschriebenen Krankheiten, d. h. sie mit Wasser und stumpfen Basen zu reinigen, dann zu trocknen und die Schnellessigbildung von vorn einzuleiten. Wenn man das Uebel frühzeitig bemerkt, so kann demselben durch ein- oder mehrmaliges Aufgiefsen von siedendem Essig gesteuert werden, wenigstens für einige Zeit.

Da wo Schnellessigfabriken neu in Gang kommen, sieht man schon nach den ersten Tagen und ohne dass vorher eine Spur davon bemerkt wird, Schwärme einer kleinen Fliege, der sogenannten Essigfliege, sich einstellen, welche zur Gattung *Ichneumon* gehören soll. Sie sind besonders häufig in den oberen Räumen der Essigstuben um die Fassdeckel herum, wo sie angeblich in Ritzen und Abzugslöcher hineinschlüpfen, und ihre Larven zwischen das Holz oder zwischen die Spähne legen sollen. Solche Larven werden aber selten oder nie im Essig gesehen und es ist das Erscheinen dieser Gäste entschieden mehr räthselhaft, als schädlich. Viele Sachverständige haben allerdings und zwar nachdrücklichst empfohlen, die Zugänge in's Innere der Fässer, besonders die Zuglöcher, mit Flor zu verkleiden, um die Essigfliegen abzuhalten, weil aus den Eiern derselben, wie man sehr irrig angenommen hatte, die sogenannten Essigaale hervorgingen. Man weifs aber mit Bestimmtheit, dass diese kleinen, halblinienlangen, schlangenartigen Thiere, die man mit unbewaffnetem Auge sich sehr lebhaft bewegen und in der Flüssigkeit

herumtreiben sieht, mit den Fliegenlarven nichts gemein haben und ein unter dem Namen *Vibrio aceti* wissenschaftlich bekanntes Infusorium sind.

Zuweilen bleiben die Essigaale ganz oder monatelang aus, bis sie plötzlich eintreten, wo sie sich dann rasch und zu Milliarden vermehren. Die Naturgeschichte des Essigaales ist noch nicht hinreichend bekannt, als dass man mit Gewissheit darüber entscheiden könnte, ob derselbe (wie gewöhnlich angenommen wird und sehr wahrscheinlich ist) von Essigsäure lebt und folglich auf die Stärke des Essigs verringernd einwirkt, oder nicht. Wie dem auch seyn mag, so könnte bei der im Verhältniss zum Essig doch sehr kleinen Masse der Essigaale diese Verringerung erst nach geraumer Zeit fühlbar werden und ihr Hauptschaden möchte in dem Ekel bestehen, den sie manchen Abnehmern einflöfsen. Merkwürdig ist, dass sie in den Gradirfässern durch das Aufgiefsen von frischem Essiggut nicht eben getödtet werden, und folglich in Flüssigkeiten von einem gewissen Alkoholgehalt zu leben vermögen. Sie können aber leicht durch Erhitzen des damit behafteten Essigs oder durch Uebergiefsen der Gradirfässer mit heifsem Essig getödtet und durch Absetzenlassen entfernt werden. An und für sich sind weder Essigaale, noch Essigfliegen ein Zeichen der Verderbniss und finden sich im Gegentheil bei Essig von gesunder Beschaffenheit am leichtesten ein.

Die Erfahrung lehrt, dass die letzten Antheile Alkohol in den Gradirfässern ziemlich lang und hartnäckig der Säuerung widerstehen, während der gröfsere Theil seiner Masse, $^4/_5$ oder $^5/_6$, leicht und rasch in Essigsäure übergeht. Man wird daher selten einen von den Bildnern als »fertig« abgenommenen Essig finden, der nicht noch unveränderten Alkohol enthält. Dieses ist allerdings eine Unvollkommenheit des Processes, die aber dem Fabrikanten und Abnehmer insofern zu Gute kommt, als sie eine Haltbarkeit bedingt, welche alkoholfreier Essig nicht haben würde. Viele einsichtsvolle Fabrikanten haben darum längst ein gemischtes Verfahren eingeschlagen, indem sie die Hauptsäuerung den Gradirfässern, die Säuerung des letzten $^1/_5$ oder $^1/_6$ aber der Lagerung überlassen und gewinnen dadurch doppelt, da zur Bestreitung eines regelmäfsigen Absatzes ein gewisser Vorrath einmal doch nicht zu umgehen ist. Einestheils ist nämlich ein solcher alkoholhaltiger Essig weit weniger dem Abstehen und der Bildung von Essigmutter ausgesetzt, andererseits gewinnt derselbe durch Nachgährung während des Lagerns bedeutend an Stärke und Zartheit des Geschmackes. —

Allgemeine Eigenschaften des Essigs und dessen Verfälschung.

Alle Essige ohne Ausnahme haben einen erquickend sauren Geruch und einen schwachen bis stechend sauren Geschmack, beide Eigenschaften sind, je nach dem Ursprung der Essige, mehr oder weniger modificirt. Im Allgemeinen nimmt der Essig immer die Farbe der Flüssigkeit an, woraus er hervorgegangen; sie ist bei Weinessig gelb oder roth, bei Bieressig gelb, bei Obstessig blassgelb etc., Branntweinessig ist farblos. — Da das Publikum nur an weinfarbigen Essig gewöhnt war, so erregte die Farblosigkeit des Branntweinessigs anfangs vielfach Anstofs. Um diesen zu beseitigen, sah man sich genöthigt, jenen zu färben, eine Gewohnheit, die man fast allgemein beibehalten hat. Die Färbung geschieht entweder in der Mischung mittelst holländischen Syrups, dessen Zucker-

Digitized by Google

gehalt alsdann während dar Säuerung geistig gährt und nachher ebenfalls zu Essigsäure wird; oder man färbt den fertigen Essig mit gebranntem Zucker oder Caramel.

Der Essig enthält neben extractiven Stoffen, die nach seinem Ursprunge verschieden sind (freien unveränderten Zucker, Gummi, Proteïn-Verbindungen, Pflanzensäuren, Farbstoffe, verschiedene Salze), häufig Aldehyd, wahrscheinlich auch Essigäther und als Hauptbestandtheil Essigsäure. Geringe Essige, z. B. aus Abfällen der Bierbrauerei, enthalten 1 bis 2 Proc., aus Würze bereitete oder Malzessige 2 bis 5 Proc., Branntweinessige 3 bis 6 Proc., endlich die ächten Weinessige 6 bis 10 Proc. davon. Indessen steht es ganz im Belieben des Fabrikanten, den Gehalt an Essigsäure durch Zusatz von Branntwein innerhalb gewisser Grenzen zu vermehren. Das eigenthümliche Gewicht der Essige liegt, je nach ihrer Stärke, beiläufig zwischen 1,0015 und 1,0340. —

Der Werth eines Essigs, so weit er zum Genuss dient, ist von zwei Umständen abhängig: von seinem Geschmack und seinem Essigsäuregehalt, welcher die Stärke genannt wird.

Dem Geschmack (der Feinheit) nach steht der ächte Weinessig oben an und verdankt diesen Rang theils einem Reste des Weinbouquets, theils seinem Gehalt an Weinstein und freier Weinsäure. Am wenigsten Feinheit des Geschmacks zeigt Branntweinessig, besonders ungelagerter, während Obst- und Bieressige mehr in der Mitte stehen.

Dagegen ist der Branntweinessig, unter gleichen Umständen, als der reinste am geeignetsten für Fabrikzwecke und am haltbarsten; die Bier- und Malzessige sind es am wenigsten.

Der Werth und Preis eines Essigs hängt am meisten von seinem Gehalte an Essigsäure ab; es ist daher die

Prüfung des Essigs auf seine Stärke

für den Verkehr ein ebenso wichtiges Moment, als die Prüfung des Braunsteins, der Soda etc. Es handelt sich hierbei, wie in ähnlichen Fällen, um ein Verfahren, welches so ausgedacht ist, dass es von Ungeübten in chemischen oder physikalischen Manipulationen doch mit Sicherheit und vor allen Dingen möglichst rasch ausgeführt werden kann. Wie man leicht denken kann, sind nach und nach sehr viele Methoden in Vorschlag gekommen, die solchen Anforderungen mehr oder weniger entsprechen; wir werden nur diejenigen ausführlicher besprechen, die in der Praxis Eingang gefunden haben.

1. Die aräometrische Methode.

Unter allen Werkzeugen findet man in den Händen der Fabrikanten keine so häufig als die Senkwaage, und zwar aus dem guten Grunde, weil sie auf dem schnellsten und kürzesten Wege die Stärke des Essigs zu erkennen giebt und weil man meistens in die Unvollkommenheiten ihrer Angabe nicht die gehörige Einsicht hat.

Das reine Essigsäurehydrat hat ein spec. Gew. von 1,063: wird demselben nach und nach Wasser zugesetzt, so findet anfangs eine Volumverminderung und in Folge deren eine Zunahme des specif. Gew. statt (so hat ein Gemisch von 7 Gew.-Thln. Essigsäurehydrat mit 2 Gew.-Thln. Wasser, oder im Verhältniss von 3 Aeq.: 1 Aeq. ein specif. Gew. von 1,079). Ueber einen gewissen Punkt hinaus hört diese Erscheinung auf und das specif. Gew. der Säure wird mit der Verdünnung ab-

Digitized by Google

nehmen. Alle Essige liegen diesseits jenes Wendepunktes und sind im Allgemeinen um so schwerer, je reicher sie an Essigsäurehydrat sind; ein Aräometer sinkt also um so tiefer in einen Essig ein, je schwächer er ist. Dessenungeachtet kann ein Aräometer — aus zwei vollwichtigen Ursachen — niemals die Stärke des käuflichen Essigs mit Bestimmtheit anzeigen und man muss nothwendig Täuschungen unterliegen, wenn man von den abgelesenen Aräometergraden auf den Essigsäuregehalt schliefst.

1. Sind die Unterschiede im specif. Gew. eines Gemisches von Essigsäure und Wasser für 1 Proc. der Stärkezunahme im Mittel nur 0,0034, also sehr gering. Sie werden folglich nur sehr schwach auf das Aräometer einwirken und der Raum für 1 Proc. Essigsäurehydrat wird an der Scala nur so klein seyn, dass die Fehler im Ablesen und Beobachten schon einen bedeutenden Irrthum nach sich ziehen können.

2. Sind die Essige des Handels nichts weniger als reine Gemische von Essigsäure mit Wasser; sie enthalten im Gegentheil viele fremde Stoffe, die ebenso gut auf die Senkwaage einwirken, wie die Essigsäure, nämlich: Alkohol, der das specif. Gew. vermindert, und extractive Stoffe, die es vermehren. Es werden daher Bier- oder Malzessige stets eine höhere, Branntweinessige, wenn sie nicht lange gelagert haben, eine geringere Grädigkeit am Aräometer zeigen, als ihnen zukommt. Wenn also Branntweinessig schon einen gewissen Grad von Säuerung erlitten hat, so kann es sich ereignen, dass die gröfsere Schwere einer Essigsäure von der geringeren des Alkohols gerade aufgehoben und die Senkwaage 0^0 oder keine Stärke anzeigt, während doch 1 oder 2 Proc. da seyn können. Zusammengenommen folgt daraus, dass man mit der Senkwaage nicht bis auf 1 Proc. genau auf den Gehalt an Essigsäure schliefsen kann. Man darf dagegen nicht verkennen, dass die Senkwaage ein sehr brauchbares Instrument abgiebt, um den Gang der Essigbildung oder, was dasselbe ist, den Fortschritt der Säuerung zu beurtheilen, weil es sich hierbei nicht um absolute, sondern um relative Werthe handelt. Eine passende Einrichtung von solchen Aräometern hat Balling vorgeschlagen, welche sich in dessen »Gährungschemie« 4. Bd. S. 214 ff. beschrieben findet.

2. Prüfung der Stärke des Essigs mit kohlensauren Salzen.

Die hier einschlagenden Methoden nehmen entweder die Quantität kohlensaures Salz zum Maafsstab, welche eine bestimmte Gewichtsmenge Essig zu neutralisiren, oder die Quantität Kohlensäure, welche dieselbe daraus zu entwickeln vermag. Auch sind sie verschieden, je nachdem sie bald einfach-, bald doppelt-kohlensaures Natron, bald einfach-kohlensaures Kali oder Kalk nehmen.

Nach der gewöhnlichen, früheren, besonders von den Apothekern gebrauchten Methode wiegt man eine bestimmte Menge Essig, z. B. 1 Unze ab, bringt ein Gefäfs mit reinem, einfach-kohlensaurem Kali[1]) auf der Waage in's Gleichgewicht und setzt endlich davon dem Essig in kleinen Portionen so lange zu, bis er gesättigt ist.

Man nimmt an, der Sättigungspunkt sey eingetreten, wenn die zu-

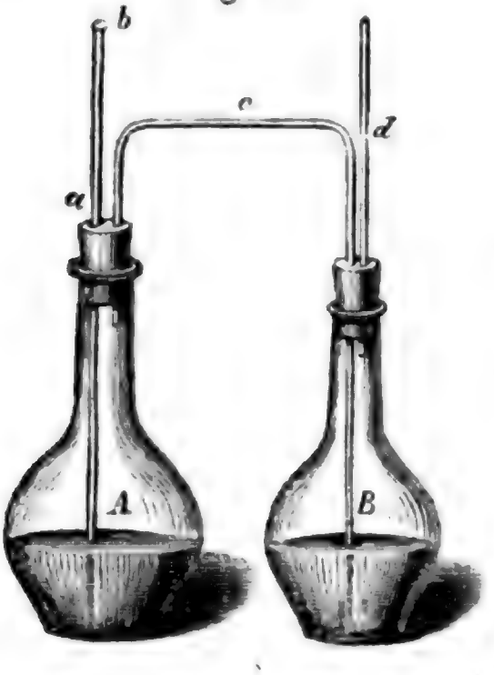
[1]) Aus Weinstein bereitet, das *Kali carbonicum e tartaro* der Apotheker.

letzt zugefügte Portion kein Aufbrausen mehr hervorbringt oder besser, wenn ein in der Flüssigkeit schwimmendes Lackmuspapier oben anfängt sich zu bläuen. — Aus der Gewichtsmenge des verbrauchten kohlensauren Kali's findet man den Gehalt des Essigs an Essigsäure, d. i. seine Stärke, durch eine einfache Rechnung, da jedes Proc. Essigsäure in einer Unze Essig 5,53 Gran kohlensaures Kali zur Sättigung erheischt. Nach der gewöhnlichen Regel soll 1 Unze Branntweinessig ½ Drachme oder 30 Gran kohlensaures Kali sättigen; 27,7 Gran entsprechen aber gerade 5 Proc. —

Diese Methode ist aus mehrfachen Gründen ungenau und zugleich unbequem. Unbequem, weil man zwei Wägungen vorzunehmen hat. Ungenau, weil es schwer oder unmöglich ist, den Sättigungspunkt genau zu treffen, denn derselbe ist mit demjenigen Zusatz, der kein Aufbrausen mehr hervorbringt, oder die blaue Farbe des rothen Lackmuspapiers wieder hervorruft, bereits überschritten. Sie ist ferner ungenau, weil das kohlensaure Kali Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, während doch die Berechnung des Versuches stets ein völlig trockenes Salz voraussetzt. Aus diesem Grunde ist reines kohlensaures Natron viel geeigneter, indem es viel weniger Feuchtigkeit anzieht; es muss jedoch vorher durch Calciniren von allem Krystallwasser befreit seyn, da man über dessen Betrag nie Gewissheit haben kann. Jedes Proc. Essigsäure in einer Unze Essig verlangt 4,26 Gran reines, wasserleeres kohlensaures Natron zur Sättigung; folglich die Unze 5procentigen Essigs 21,3 Gran. Die Ungenauigkeit wird in beiden Fällen dadurch sehr vermehrt, dass die Probirsalze gewöhnlich trocken als Pulver zugesetzt werden; dadurch ist es schwer, so kleine Portionen gegen Ende zu nehmen, als erforderlich, um den Sättigungspunkt nicht plötzlich zu überschreiten.

Viel genauer, aber auch sehr umständlich, ist die Methode von Will und Fresenius. Sie benutzen den von ihnen zum Probiren des Braunsteins und der Alkalien erfundenen Apparat, Fig. 86, worin die Stärke nach der Menge der Kohlensäure bemessen wird, die ein gegebenes Gewicht Essig aus kohlensauren Alkalien zu entwickeln vermag. Je mehr Kohlensäure bei einem Versuche entwickelt wird, um so mehr verliert der Beobachtungsfehler beim Wägen an Einfluss. Deshalb wählen sie nicht nur doppelt-kohlensaure Salze, sondern ziehen auch das doppelt-kohlensaure Natron dem Kalisalze vor, da es noch aufserdem wohlfeiler ist. Von dem zu probirenden Essig werden zuerst 1,159 Gew.-Thle. (oder je nach seiner Stärke ein Vielfaches davon) in dem Kölbchen *A* gewogen. Von dem Probirsalze — welches kein einfach-kohlensaures Natron enthalten darf — nimmt man so viel, dass gegen die Säure ein Ueberschuss vorhanden ist, füllt es eingedrückt in ein Glasröhrchen und hängt dies an einem Seidenfaden in demselben Kolben dadurch auf, dass man das Ende des Fadens mit dem Korke

Fig. 86.



einklemmt. In dem Kolben *B* ist concentrirte Schwefelsäure zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure. In diesem Zustande muss der gesammte Apparat auf der Waage tarirt werden; alsdann lüftet man den Kork von *A* einen Augenblick, damit das Röhrchen mit dem Probirsalz in die Säure hinabfällt und verschliefst ihn sogleich wieder, worauf die Kohlensäure-Entwickelung von selbst vor sich geht. Ist diese beendet, so treibt man den Rest der Kohlensäure aus der Flüssigkeit durch Erwärmen von *A* aus, lässt erkalten, saugt die im Apparat befindliche Kohlensäure durch das Rohr *d* aus, indem man *a* öffnet, und bringt ihn auf die Waage. Jeder verloren gegangene Gew.-Thl. ist Kohlensäure und entspricht 1 Proc. Essigsäurehydrat (oder einem Vielfachen). —

Von mehreren Anderen (Runge, Winkler u. A.) ist der kohlensaure Kalk als Probemittel in der Weise vorgeschlagen worden, dass man in den abgewogenen Essig eine tarirte Menge Kalkspath bringt, und bis zur Neutralisation liegen lässt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen, um aus seinem Gewichtsverlust die Stärke des Essigs zu berechnen. Je 0,834 Gew.-Thle. aufgelöster Kalk entsprechen 1 Gew.-Thl. Essigsäurehydrat. Um mit reinen Probemitteln zu thun zu haben, soll man reinen Kalkspath nehmen, was aber vor einem Magnesiagehalt keine Gewähr ist. Entweder, wie Runge will, wählt man ein compactes Stück Kalkspath zur Probe; alsdann verfällt man aber dem Uebelstande, dass der dichte Spath in gröfseren Stücken der Säure widersteht und tagelang zur Auflösung braucht. Oder man verwendet gepulverten Spath; alsdann bedarf man des Filters, um den Rückstand zu sammeln, was sehr umständlich ist. Den Vortheil gewährt der Kalk allerdings, dass der Neutralisationspunkt nicht überschritten werden kann, und weder Lackmus, noch Aehnliches nöthig ist.

3. Prüfung mit Aetzammoniak.

Sämmtliche erwähnte Methoden der Essigprüfung sind theils viel zu ungenau, theils bei grofser Genauigkeit zu umständlich in der Ausführung. Man sieht leicht ein, dass den letzteren, um sie praktisch zu machen, nur das Princip fehlt, welches Gay-Lussac bei seiner Alkalimetrie eingeführt hat, nämlich das Princip, die Wägungen durch graduirte Gefäfse in Messungen zu verwandeln. Da in der That alle Essigprüfungen mit kohlensauren Alkalien nur Umkehrungen des alkalimetrischen Verfahrens sind, so würde es für die Ausführung weit einfacher seyn, Auflösungen der Probirsalze von bekannter Stärke vorräthig zu halten und die Sättigung des Essigs aus dem Messgefäfse vorzunehmen, während man die Farbenveränderung des Lackmus beobachtet. Berzelius hatte zuerst die Idee, das kohlensaure Alkali gegen Aetzammoniak als Probemittel zu vertauschen, weil die Entwickelung der Kohlensäure bei ersterer auf die Farbe Einfluss hat, und das Auge irre führt und weil der Gehalt der Ammoniakflüssigkeit leicht und hinreichend genau aus dem specif. Gew. gefunden werden kann. Otto hat diese Idee durch eine passende Ausführung den Praktikern zugänglich gemacht und darauf die Construction seines Acetimeters begründet, welche bis jetzt am besten den Anforderungen jener entpricht.

Otto's Acetimeter ist bei der Normaltemperatur + 13° R. graduirt und auf eine Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Ammoniakgehalt als

Probe berechnet. Um sich diese jederzeit leicht verschaffen zu können, hat Otto nachstehende Tabelle berechnet, woraus man ersieht, wie viel Wasser einer Ammoniakflüssigkeit von bekanntem specif. Gew. zugesetzt werden muss, um den Ammoniakgehalt genau auf 1,369 zu bringen.

Aetzammoniakflüssigkeit.		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich:	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisch. Gewicht von	an Aetzammoniak-flüssigkeit	an Wasser
12,000	0,9517	114,08	886,02
11,875	0,9521	115,3	884,7
11,750	0,9526	116,5	883,5
11,625	0,9531	117,8	882,2
11,500	0,9536	119,0	881,0
11,375	0,9540	120,0	880,0
11,250	0,9545	121,7	878,3
11,125	0,9550	123,0	877,0
11,000	0,9555	124,5	875,5
10,954	0,9556	125,0	875,0
10,875	0,9559	126,0	874,0
10,750	0,9564	127,3	872,7
10,625	0,9569	129,0	871,0
10,500	0,9574	130,4	869,6
10,375	0,9578	132,0	868,0
10,250	0,9583	133,5	866,5
10,125	0,9588	135,0	865,0
10,000	0,9593	137,0	863,0
9,875	0,9597	138,6	861,4
9,750	0,9602	140,4	859,6
9,625	0,9607	142,2	857,8
9,500	0,9612	144,0	856,0
9,375	0,9616	146,0	854,0
9,250	0,9621	148,0	852,0
9,125	0,9626	150,0	850,0
9,000	0,9631	152,0	848,0
8,875	0,9636	154,0	846,0
8,750	0,9641	156,4	843,6
8,625	0,9645	158,7	841,0
8,500	0,9650	161,0	839,0
8,375	0,9654	163,5	836,5
8,250	0,9659	166,0	834,0
8,125	0,9664	168,5	831,5
8,000	0,9669	171,0	829,0
7,875	0,9673	173,8	826,2
7,750	0,9678	176,6	823,4
7,625	0,9683	179,5	820,5
7,500	0,9688	182,5	817,5
7,375	0,9692	185,6	814,4
7,250	0,9697	188,8	811,2
7,125	0,9702	192,0	808,0
7,000	0,9707	195,6	804,4
6,875	0,9711	199,0	801,0
6,750	0,9716	202,8	797,2
6,625	0,9721	206,6	793,4
6,500	0,9726	210,6	789,5
6,375	0,9730	214,7	785,3
6,250	0,9735	219,0	781,0

Aetzammoniakflüssigkeit,		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich:	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisch. Gewicht von	an Aetzammoniakflüssigkeit	an Wasser
6,125	0,9740	223,5	776,5
6,000	0,9745	228,0	772,0
5,875	0,9749	233,0	767,0
5,750	0,9754	238,0	762,0
5,625	0,9759	243,4	756,6
5,500	0,9764	249,0	751,0
5,375	0,9768	254,7	745,3
5,250	0,9773	260,8	739,2
5,125	0,9778	267,0	733,0
5,000	0,9783	273,8	726,2

Das Acetimeter, Fig. 87., ist eine 12 Zoll lange und ½ Zoll weite, unten zugeschmolzene Glasröhre von doppelter Theilung: einer unteren einfacheren für den mit Lackmus zu färbenden Essig und einer oberen längeren für die Probeflüssigkeit. — Bis an den Theilstrich *a* fasst der unterste Raum gerade 1 Gr. destillirtes Wasser; der Zwischenraum zwischen *a* und *b* genau 100 Decigramme destillirtes Wasser.

Fig. 87.

Die oberen mit 1, 2, 3, 4 . . . bezifferten Abtheilungen fassen von *b* bis *c*, von *c* bis *d* etc. jedesmal 2,07 Gr. der Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Proc., d. h. genau so viel, als zur Sättigung von 1 Decigramm Essigsäurehydrat gehört, und folglich 1 Proc. Stärke des zwischen *a* und *b* enthaltenen Essigs entspricht.

Beim Gebrauche füllt man den Raum bis *a* mit Lackmustinctur, dann genau bis *b* mit dem zu prüfenden Essig, welche sich zu einer rothen Flüssigkeit mischen, und fügt nach und nach von der Probeflüssigkeit so viel hinzu, bis die rothe Farbe oben in Blau zurückkehrt. Nach Beendigung des Versuches giebt die Ziffer, die den Stand des Flüssigkeitspiegels bezeichnet, unmittelbar den Procentgehalt des Essigs. Bei ganz starkem Essig nimmt man nur halb so viel zur Probe, d. h. man füllt den Raum über *a* nur bis *β* mit Essig, und ergänzt von *β* bis *b* mit destillirtem Wasser. Die gefundene Zahl für die Proc. ist dann doppelt zu nehmen.

Im Ganzen beschränken sich die Wägungen bei der Otto'schen Probe auf eine einzige Bestimmung des specif. Gew., die aber nur einmal für eine grofse Zahl von Proben gemacht zu werden braucht. — Es ist allerdings eine Quelle von Ungenauigkeit, dass bei der Construction des Acetimeters von Otto die Verschiedenheit des specif. Gew. der Essige unter sich und mit dem Wasser nicht berücksichtigt ist; dass mit anderen Worten in dem Raume zwischen *a* und *b* stets etwas mehr als 100 Decigrammen Essig seyn werden, während man doch nur 100 Decigramme verrechnet. Der Einfluss dieses Fehlers ist übrigens unerheblich. Am meisten hängt die Richtigkeit des Resultates von der Genauigkeit ab, mit welcher bei der Zubereitung der Ammoniakprobeflüs-

sigkeit verfahren wird, und eben diese Zubereitung ist es, die — wie bei allen diesen Probirmethoden — ihre besonderen Schwierigkeiten hat. Von der richtigen Ansicht ausgehend, dass eine pünktliche Ermittelung des specif. Gew. der käuflichen Ammoniakflüssigkeit mehr Fertigkeit und Hülfsmittel voraussetzt, als bei den meisten Praktikern angetroffen werden, hat Wagenmann den Vorschlag gemacht, den Gehalt der käuflichen Ammoniakflüssigkeit (also auch der erforderliche Wasserzusatz) statt mittelst des specif. Gew., vielmehr mit der alkalimetrischen Probeflüssigkeit (s. den Artikel: Alkalimetrie) zu ermitteln. Damit ist aber im Grunde nur eine neue Schwierigkeit an die Stelle der alten gesetzt.

Verunreinigung und Prüfung der Essige.

Die im Handel vorkommenden Essige enthalten häufig fremde, nicht hierhergehörige Substanzen, die bei seiner Verwendung mehr oder weniger in Betracht kommen. Einige dieser Substanzen sind unschädlich, andere für die Gesundheit nachtheilig; einige sind absichtlich zugesetzt, sey es um den Geschmack zu verbessern, sey es um über die Stärke des Essigs zu täuschen, während andere durch Zufall oder Nachlässigkeit hineingekommen.

Die meisten Erfahrungen über diesen Gegenstand hat man in Paris gemacht, wo in Folge der eigenthümlichen städtischen Octroiverhältnisse die Kunst der Lebensmittelverfälschung eine nie gekannte Höhe erreicht hat. So hat Chevalier unter 120 Proben bei 20 eine absichtliche Verfälschung, bei 3 eine Verunreinigung mit giftigen Metallverbindungen nachgewiesen. — Bei weitem das gewöhnlichste Motiv betrügerischer Zusätze ist, den Abnehmer über die Stärke des Essigs zu täuschen, was auf doppelte Weise geschieht. Entweder vermehrt man den sauren Geschmack durch Zusatz von starken Mineralsäuren, über den Grad hinaus, den sein Gehalt an blofser Essigsäure hervorbringen würde; oder man ertheilt ihm neben dem natürlichen sauren Geschmack noch einen brennenden, beifsenden Geschmack vermittelst scharfer Gewürze, so dass das Fabrikat durch den Schein einer gröfseren Stärke gewinnt.

Die einfachsten und wohlfeilsten Fälschungsmittel der ersten Art sind Schwefelsäure und Salzsäure, wohl auch Salpetersäure und organische Säuren.

Die Schwefelsäure giebt sich in einem Essig schon einigermafsen durch den Geschmack, nämlich durch das sogenannte Stumpfmachen der Zähne zu erkennen; sie lässt sich aber mit Bestimmtheit durch salzsauren Baryt nachweisen. Da wohl wenige Essige wegen des dazu gebrauchten Wassers frei von schwefelsauren Salzen sind, einige sogar vermöge ihres Ursprungs mehr als gewöhnlich davon enthalten, wie z. B. der aus Stärkezuckerlösung bereitete, so könnte ohne geeignete Vorsichtsmafsregeln die Reaction der Chlorbariumlösung auf die Salze irrthümlich auf freie Schwefelsäure schliefsen lassen. Darum ist es nothwendig, den zu prüfenden Essig zuvor bis auf etwa $\frac{1}{8}$ einzudampfen und den Rückstand mit 88procentigem Alkohol auszuziehen. Dieser löst nur die freie Schwefelsäure, hinterlässt aber die schwefelsauren Salze ungelöst. Die alkoholische Auflösung, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt ist, kann nunmehr mit Chlorbariumlösung geprüft werden; ein weifser, schwerer, in Salpetersäure unlöslicher Rückstand zeigt freie Schwefelsäure an. —

Digitized by Google

In Betreff der Salzsäure gilt dieselbe Bemerkung, indem Chlormetalle in jedem Essig zu erwarten sind, und ähnliche Täuschungen bewirken werden. Man destillirt daher den Essig bis auf einen kleinen Rückstand ab und versetzt das Destillat — worin die etwa vorhandene freie Salzsäure sich befinden muss — mit salpetersaurem Silber. Ein Niederschlag von Chlorsilber liefert alsdann den Beweis des Salzsäurezusatzes. — Wenn man Salpetersäure vermuthet, so neutralisirt man das Destillat mit einfach-kohlensaurem Kali, dampft zur Trockne ab, und untersucht den Rückstand nach den bekannten Methoden auf salpetersaure Salze. In der Praxis möchte eine solche Verfälschung jedoch seltener vorkommen.

In ähnlicher Weise, wie die Mineralsäuren, hat man auch angefangen, die Weinsteinsäure zu missbrauchen. Solcher Essig giebt beim Abdampfen auf $^1/_8$ seines Volums einen Rückstand, der bei vorsichtiger Sättigung mit kohlensaurem Kali Weinstein fallen lässt. Wegen des hohen Preises wird eine directe Fälschung mit Weinsäure selten oder nie vorkommen. Dagegen sind Recepte zur »Verstärkung« des Essigs häufig verkauft und angeboten worden, welche vorschreiben, 1 Thl. Weinstein mit 2 Thln. Schwefelsäure (50° B.) zu kochen. Es entsteht schwefelsaures Kali als Bodensatz und schwefelsäurehaltige Weinsäure als klare Lösung, welche letztere dem Essig zugesetzt werden soll.

Wenn viele Fabrikanten ihrem Essig eine kleine Dosis Weinstein zusetzen, um ihn im Geschmack dem ächten Weinessig ähnlicher zu machen, wie besonders oft mit Branntweinessig geschieht, so ist dies ein unschuldiges Mittel und keineswegs eine Fälschung zu nennen, obgleich die Säure dadurch augenscheinlich vermehrt und solcher Essig etwas höhere Grade am Acetimeter zeigen wird. —

Die Fälschungsmittel der zweiten Art sind: Gewöhnlicher, langer und spanischer Pfeffer, Senf, Bertramswurzel, Paradieskörner etc. Bei dem wenig markirten chemischen Verhalten dieser Substanzen oder vielmehr der scharfen Principien derselben, ist ein so bestimmter Nachweis, wie bei den vorigen, nicht ausführbar. Am sichersten ist es, den verdächtigen Essig genau zu neutralisiren: reiner Essig wird alsdann nur einen mild salzigen, verfälschter noch nebenbei einen brennend aromatischen Geschmack zeigen. Wenn die Gewürzbestandtheile weniger flüchtig sind, so lässt sich der beifsende Geschmack durch Eindampfen erhöhen. *Kn.*

Essiggährung s. Essigfabrikation.

Essiggeist (Essigalkohol, Aceton, Mesitic-Alkohol, Mesityloxydhydrat, Oenyloxydhydrat, brenzlicher Essigspiritus.). In unreiner Form seit langer Zeit bekannt, näher untersucht von L. Gmelin, Dumas, Kane u. A., im reinen Zustande zuerst dargestellt von J. L. Empirische Formel: C_3H_6O. Von gleicher procentischer Zusammensetzung mit Mesit.

Zusammensetzung (J. L.):

3 At. Kohlenstoff . .	225,36	62,12
6 At. Wasserstoff . .	37,44	10,32
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	27,56
1 At. Aceton	362,80	100,00

In Gasform:

1½	Vol. Kohlengas	1,2450
3	Vol. Wasserstoffgas . . .	0,2065
½	Vol. Sauerstoffgas . . .	0,5526
1	Vol. gasförmiges Aceton .	2,0041.

Das Aceton entsteht durch Zersetzung der Essigsäure in höherer Temperatur; 1 At. wasserfreie Essigsäure zerfällt dabei in Aceton nnd 1 At. Kohlensäure. Das Aceton bildet sich auf diese Art sowohl durch trockene Destillation der essigsauren Salze, wobei die gebildete Kohlensäure sich mit der Basis verbindet, als auch durch Einwirkung einer höheren Temperatur auf Essigsäuredampf. Neben Aceton und durch weitere Zersetzung desselben entstehen dabei zugleich brenzliche Oele (vergl. d. Art. Dumasin S. 620), Wasser und gasförmige Producte, unter Abscheidung von Kohle. Die essigsauren Salze mit schwächerer Basis geben im Destillat zugleich viel unzersetzte Essigsäure, und lassen ein Gemenge von Kohle und Oxyd, oder, wenn die Basis leicht reducirbar ist, ein Gemenge von Kohle und Metall als Rückstand. Neutrales essigsaures Bleioxyd verwandelt sich bei 280° in basisches Salz ($\overline{A}c_2 + 3PbO$), indem ⅓ der Essigsäure ausgetrieben und in Kohlensäure und Aceton zersetzt wird. Das Aceton entsteht übrigens auch — bei Zusatz von gebranntem Kalk neben Metaceton — durch trockene Destillation aus Zucker, Holz, Citronensäure etc., seiner Bildung geht dann aber wahrscheinlich die der Essigsäure voraus.

Zur Darstellung des Acetons kann jedes essigsaure Salz mit stärkerer Basis, wie essigsaures Kali, essigsaures Natron oder essigsaure Kalkerde, benutzt werden. Dasselbe wird zu diesem Zweck vorher von seinem Krystallwasser befreit. Das essigsaure Bleioxyd giebt eine gröfsere Menge von Nebenproducten und ist deshalb zur Darstellung des Acetons weniger geeignet. Es kann jedoch nach Zeise zweckmäfsig dazu benutzt werden, wenn man es vor der Destillation mit Kalk vermischt, so dass durch Zersetzung essigsaurer Kalk entsteht. Man nimmt zu diesem Zweck auf 2 Theile krystallisirten Bleizucker 1 Theil gebrannten Kalk, zerreibt beide zu einem feinen Pulver, und vermischt sie innig mit einander, worauf nach einiger Zeit der Kalk unter Erwärmung sich mit dem Krystallwasser des Bleizuckers löscht, und letzteren zersetzt. Das essigsaure Salz oder das Gemisch von Bleizucker und Kalk wird in jedem Fall in eine Retorte oder eine eiserne Flasche gebracht, und darin allmälig bis zum Glühen erhitzt. Die entweichenden flüchtigen Producte leitet man durch ein gut abgekühltes Rohr in eine Vorlage, oder condensirt sie in mehreren mit einander in Verbindung stehenden Flaschen, die von einem Gemisch aus Eis und Wasser umgeben sind, und von denen die letzte mit einem Rohr zur Ableitung der nicht condensirten Gasarten versehen ist.

Nach J. L. und Pelouze bedient man sich zur Darstellung des Acetons am besten der concentrirten Essigsäure, indem man den Dampf derselben durch ein glühendes Rohr von Glas, Porzellan oder Eisen leitet, welches zur Vergröfserung der Oberfläche mit Kohlenstücken gefüllt seyn kann, und die Zersetzungsproducte auf angegebene Art condensirt. Das Rohr darf dabei nur bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt werden; in stärkerer Hitze erhält man nur brenzliche Oele, brennbare Gasarten und Kohle als Zersetzungsproducte.

Digitized by Google

Um aus dem auf die eine oder andere Art gewonnenen Destillate reines Aceton zu erhalten, wird dasselbe zunächst durch ein nasses Filter von dem darauf schwimmenden Brandöl befreit. Den Rest desselben, welcher aufgelöst ist, sucht man zu entfernen, indem man die Flüssigkeit wiederholt mit einem fetten Oele schüttelt, worin das brenzliche Oel sich auflöst. Sie wird dann zur Entfernung der Essigsäure mit Kalkhydrat vermischt, und im Wasserbade destillirt, indem man die Destillation unterbricht, wenn etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit übergegangen sind. Man destillirt sie dann für sich oder in Vermischung mit Wasser wiederholt im Wasserbade, bis auf dem dabei zurückbleibenden Wasser keine Spur von brenzlichem Oel mehr schwimmt. Durch Behandlung mit Chlorcalcium und Destillation über demselben wird endlich dem so gereinigten Aceton das beigemischte Wasser entzogen.

Das Aceton ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von brennendem Geschmack und starkem eigenthümlichen Geruch, der dem des Essigäthers entfernt ähnlich ist. Bei 18° hat es ein spec. Gewicht von 0,7921. Mit Wasser, Alkohol und Holzgeist lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Durch Chlorcalcium und Kalihydrat, die sich in Aceton nicht auflösen, wird es aus seiner Mischung mit Wasser abgeschieden. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es bei 55,°6 und verwandelt sich in ein Gas von 2,006 spec. Gewicht (Dumas). Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zersetzt sich dasselbe in brenzliche Oele, Wasser, Gasarten und Kohle. Versuche von Heintz machen es wahrscheinlich, dass das Aceton hierbei zunächst in Wasser und Mesityloxyd (s. u.) zerfällt, und dass erst durch weitere Zersetzung des letzteren die übrigen Producte entstehen. Heintz unterwarf nämlich das bei der Darstellung des Acetons aus Bleizucker und Kalk gebildete brenzliche Oel einer fractionirten Destillation, bei welcher dasselbe anfangs einen Siedepunkt von 120° zeigte, der später auf 300° stieg. Die ersten Portionen des Destillats waren farblos, und besafsen nach der Analyse die Zusammensetzung des Mesityloxyds. Das später übergehende Destillat war braun und theerartig, und hatte ebenfalls nicht die Zusammensetzung, die Kane dem sogenannten Dumasin beilegt.

An der Luft erleidet reines Aceton keine Veränderung. Bei Behandlung mit saurem chromsauren Kali bildet es Essigsäure und Kohlensäure. Uebermangansaures Kali erzeugt aus ihm eine eigenthümliche nicht näher untersuchte Säure. In Dampfform über erhitztes Kalihydrat geleitet, zersetzt es sich unter Bildung von Kohlensäure und Sumpfgas. Beim Erwärmen mit unterchlorigsaurer Kalkerde wird es unter Bildung von Kohlensäure und Formylchlorid zersetzt. Durch wässerige Kalilösung erleidet das Aceton keine Veränderung. Bringt man es aber mit pulverförmigem Kalihydrat in Berührung, so nimmt die Mischung unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald eine dunkelbraune Farbe an. Das Aceton zersetzt sich hierbei nach Löwig und Weidmann in Xylitöl und Xylitharz, die auf Zusatz von Wasser sich ausscheiden, in Essigsäure und einen flüchtigen Körper, der nach der Formel $C_5H_{18}O_4$ (?) zusammengesetzt ist. Kalium, wenn man dasselbe in kleinen Portionen und unter Abkühlung der Flüssigkeit, so dass keine Entzündung eintritt, mit Aceton in Berührung bringt, soll dieselben Producte erzeugen. Ist das Aceton im Moment

Digitized by Google

seiner Bildung mit arseniger Säure in Berührung, so zersetzt es sich mit derselben in Kakodyloxyd (s. d. Art.) und Kohlensäure. Durch Einwirkung von Phosphor auf Aceton entstehen nach Zeise die Acephossäure, Acephosgensäure und Phosphacetsäure, die im Art. Phosphacetsäure beschrieben werden; über Akcethin, Elathin, Melathin, Thakceton und Therythrin, Verbindungen, welche nach Zeise durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton entstehen, s. d. Art. Therythrin. Ueber Acechlorplatin nnd andere durch Behandlung des Acetons mit Chlorplatin entstehende Körper, s. d. Art. Mesityloxyd-Platinchlorür.

Nach der Untersuchung von Kane zeigt das Aceton in seinem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Alkohol, was Kane veranlasst hat, seine Zusammensetzung als der des Alkohols entsprechend anzusehen. Er nimmt das Doppelte der oben angegebenen Formel, $C_6H_{12}O_2$, als Ausdruck für die Zusammensetzung des Acetons an, indem er dasselbe als das Hydrat eines eigenthümlichen organischen Oxyds, als $C_6H_{10}O + H_2O$, betrachtet. Dieses Oxyd erhielt von ihm den Namen Mesityloxyd, Berzelius nannte es Oenyloxyd; das hypothetische Radical C_6H_{10} wurde Mesityl oder Oenyl genannt, und das Aceton erhielt hiernach auch die Namen Mesitic-Alkohol, Mesityl- oder Oenyloxydhydrat. Das Verhalten des Acetons, welches zu dieser Betrachtungsweise Veranlassung gab, soll, so weit es durch Kane's Untersuchung, die übrigens in jeder Hinsicht der Wiederholung und Ergänzung bedarf, ermittelt wurde, hier in der Kürze angegeben werden, während in Bezug auf die einzelnen von Kane beschriebenen Körper auf die betreffenden Artikel verwiesen wird. Es scheint aus demselben jedoch hervorzugehen, dass diese Betrachtungsweise der chemischen Constitution des Acetons nicht entspricht, und letzteres nicht in die Reihe der Alkoholarten gehört. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid auf Aceton entsteht aus demselben ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}Cl_2$, das Mesitylchlorür; durch Behandlung mit Jod und Phosphor bildet sich eine entsprechende Jodverbindung. Wird das Mesitylchlorür mit Kali behandelt, so bildet es Chlorkalium und Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, ein Körper, der mit Metaceton gleich zusammengesetzt ist; dabei entsteht nicht wieder Aceton, wie es nach der angenommenen Betrachtungsweise geschehen müsste. Durch concentrirte Schwefelsäure werden dem Aceton die Elemente von 1 At. Wasser entzogeu, und Mesityloxyd gebildet; dieses lässt sich aber nicht, wie eine Aetherart, aus der Flüssigkeit isoliren, es bildet vielmehr mit der Schwefelsäure zwei gepaarte Säuren, die Mesityloxyd-Schwefelsäure, $C_6H_{10}O$, SO_3, und die Mesityloxyd-Doppeltschwefelsäure, $C_6H_{10}O, 2SO_3$. Die erstere dieser Säuren verbindet sich mit 1 At., die andere mit 2 At. Basis. Die Schwefelsäure behält also ihre Sättigungs-Capacität unverändert bei, und das Mesityloxyd erscheint in diesen Salzen nicht als Basis, wie der Aether in den Salzen der Aetherschwefelsäure, sondern als Paarling. Auch lässt sich das Aceton daraus nicht wieder darstellen. Durch Einwirkung von Phosphorsäure oder von Jod und Phosphor auf Aceton glaubt Kane ähnliche gepaarte Säuren von Phosphorsäure oder unterphosphoriger Säure dargestellt zu haben (s. Mesityloxyd-Phosphorsäure). Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, so werden ihm die Bestandtheile

Digitized by Google

von 2 At. Wasser entzogen, und es entsteht neben Essigsäure, schwefliger Säure und anderen Producten das Mesitylen C_6H_8 (?), von Berzelius Oenol genannt, aus welchem durch Behandlung mit Chlor ein Körper $C_6H_6Cl_2$ gebildet wird, den Kane Pteleylchlorür genannt hat. Durch concentrirte Salpetersäure, welche auf Aceton eine lebhafte, oft von einer heftigen Explosion begleitete Wirkung ausübt, werden aus demselben zwei Körper gebildet, von denen nach Kane's Vermuthung der eine salpetrigsaures Pteleyloxyd, $C_6H_6O + N_2O_3$, der andere die dem Aldehyd der Alkoholreihe entsprechende Verbindung $C_6H_8O_2$ ist (s. Mesityl-Aldehyd). Wird das Aceton mit Chlorgas behandelt, so werden in ihm 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und das sogenannte Mesityl-Chloral, $C_6H_8Cl_4O_2$, gebildet, aus welchem durch Alkalien eine eigenthümliche Säure, die Pteleylsäure, erzeugt wird. *Schn.*

Essiglampe s. Essigsäure.

Essigmutter s. Essigfabrikation.

Essignaphta s. Essigäther.

Essigsalz s. Essigfabrikation.

Essigsäure, Acetylsäure, *Acidum aceticum, Acide acetique.* Formel: $C_4H_6O_3$. Zeichen $\dot{A}c$ oder $\dot{A}$. Aufser Verbindung mit Basen ist sie nur im wasserhaltigen Zustande bekannt.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

4 At. Kohlenstoff . . .	300,48 . . .	47,10
6 » Wasserstoff . . .	37,44 . . .	5,87
3 » Sauerstoff	300,00 . . .	47,03
1 At. wasserfreie Essigsäure	637,92 . . .	100,00

Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure:

1 At. Essigsäure	637,92 . . .	85,01
1 At. Wasser	112,48 . . .	14,99
1 At. wasserhaltg. Essigsäure	750,40 . . .	100,00

In Dampfform hat die wasserfreie Essigsäure, wie aus dem specifischen Gewichte der Dämpfe ihrer Verbindungen, z. B. des Essigäthers, folgt, ein specifisches Gewicht von 3,525, wonach sie besteht aus 4 Vol. Kohlenstoffgas, 6 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Sauerstoffgas, condensirt zu 2 Vol. Der Dampf der wasserhaltigen Säure enthält in 1 Vol.

$\frac{2}{3}$ Vol. Essigsäuredampf	= 2,350	oder $\frac{1}{2}$ Vol. Essigsäuredampf	= 1,762
$\frac{2}{3}$ Vol. Wasserdampf	= 0,414		$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserdampf = 0,311
1 Vol. dampfförmiges Essigsäurehydrat	= 2,764	oder	= 2,073

Nach den Versuchen von Dumas, Bineau und Cahours ist das specifische Gewicht des Dampfes der wasserhaltigen Essigsäure, wenn man dasselbe bei Temperaturen von 145° bis 155° bestimmt, = 2,74 bis 2,86, also dem ersteren Condensations-Verhältniss entsprechend. Geschieht dagegen die Bestimmung der Dampfdichte bei 219° bis 231°, so findet man dieselbe nach Cahours = 2,12 bis 2,17, also mit dem letzteren Condensations-Verhältniss übereinstimmend. Im dampfförmigen Essigsäurehydrat sind hiernach Essigsäure- und Wasserdampf ohne

Digitized by Google

Condensation mit einander verbunden; bei Temperaturen, die dem Siedepunkte der wasserhaltigen Essigsäure nahe liegen, besitzt dasselbe indess eine gröfsere Dichtigkeit, von welcher — durch bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Dichtigkeits-Bestimmungen — wohl noch zu ermitteln ist, ob ihre Uebereinstimmung mit dem Condensations-Verhältniss von 4 : 3 zufällig ist oder nicht.

Die Essigsäure, im Gemenge mit vielem Wasser und verschiedenen anderen Substanzen, als Essig (s. d. Art. Essigfabrikation), seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde in reinerer Form von Stahl und Westendorf, und als reines Hydrat von Lowitz 1793 zuerst dargestellt. Nach älteren Angaben (von Vauquelin, Hermbstädt u. A.) ist sie im Saft vieler Pflanzen, namentlich der Bäume (Esche, Eiche, Buche) aufgelöst enthalten, theils frei, theils in Verbindung mit Basen. Wenn gleich anzunehmen ist, dass sie hier, wie in den thierischen Flüssigkeiten, in denen man sie gefunden haben will, in vielen Fällen erst durch Zersetzung anderer Körper entstand, oder mit anderen Säuren verwechselt wurde, so scheinen doch neuere Versuche, z. B. die von v. Monro, nach denen die Rinde von *Viburnum Opulus* durch Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser Essigsäure giebt, zu beweisen, dass sie in der That auch als Bestandtheil des lebenden Organismus vorkommt. Die gewöhnliche Art ihrer Entstehung ist indess die Zersetzung anderer organischer Körper, wobei sie unter sehr verschiedenartigen Umständen sich bildet. Die wichtigsten derselben, so weit man sie überhaupt kennt, sind folgende: 1) die trockene Destillation oder die Zersetzung organischer Körper in höherer Temperatur, wobei neben anderen Körpern sehr häufig Essigsäure als flüchtiges Zersetzungsproduct erhalten wird. In vorzüglich grofser Menge entsteht sie auf diese Art aus Holz, Zucker, Gummi und anderen ähnlich zusammengesetzten Substanzen (s. d. Art. Holzessig).

2) Einwirkung oxydirender Substanzen auf organische Körper, mit oder ohne Gegenwart einer Basis. Als Product derselben bildet sich, neben Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure und mancherlei anderen eigenthümlichen Verbindungen, sehr häufig Essigsäure. So entsteht sie aus vielen organischen Körpern durch Behandlung mit Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, concentrirter Schwefelsäure oder Superoxyden. Aus Alkohol, Aether und den Aether-Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Chlor oder anderen Salzbildern mannichfache Producte, aus denen durch Sauerstoff, Wasser, Alkalien etc. Essigsäure erzeugt wird (siehe Seite 180). Durch Behandlung mit heifsem Kalikalk entsteht aus Alkohol unter Entwickelung von Wasserstoffgas essigsaures Kali. Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure geben durch Erhitzen mit Kalihydrat essigsaures und oxalsaures Kali; Rohrzucker wird durch Kochen mit concentrirter Kalilösung unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Metacetonsäure zersetzt u. s. w.

3) Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft durch organische Körper (sogenannte Verwesung). Auf diese Weise entsteht die Essigsäure z. B. aus der salicyligen Säure; setzt man dieselbe bei Gegenwart eines Alkali's der Luft aus, so verwandelt sie sich nach Piria unter Sauerstoffaufnahme in Essigsäure und Melansäure. Die wichtigste hierher gehörende Entstehungsart der Essigsäure, weil sie das gewöhnliche Mittel zur Erzeugung dieser Säure bildet, ist indess die aus Alkohol. Wird

Digitized by Google

eine Flüssigkeit, welche Alkohol enthält, unter gewissen Umständen dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so werden dem Alkohol $= C_4H_{12}O_2$, 2 Aeq. Wasserstoff entzogen, welche mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bilden; aus dem Alkohol entsteht dadurch ein neuer Körper, das Aldehyd $= C_4H_8O_2$ (s. d. Art.), welcher indess bei genügendem Luftzutritt sogleich noch 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und dadurch in wasserhaltige Essigsäure $= C_4H_6O_3 + H_2O$ oder $C_4H_8O_4$ übergeht, so dass demnach aus 1 At. Alkohol 3 At. Wasser und 1 At. wasserfreie Essigsäure gebildet werden. Diese Umwandlung, deren vollständige Kenntniss man J. L. verdankt, erleidet der Alkohol jedoch nicht, wenn er in reinem Zustande oder in blofser Vermischung mit Wasser der Luft ausgesetzt wird; er bedarf dazu vielmehr noch der Gegenwart eines andern Körpers, welcher sie vermittelt. Bei der Erzeugung der Essigsäure, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, der sogenannten Essiggährung, ist dieser Körper eine organische Materie, eine Art von Ferment, welche im Verein mit einer angemessenen Temperatur und einer gewissen Verdünnung mit Wasser durch eine noch nicht genügend erklärbare Wirkung den Alhohol zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft disponirt. Die hierbei in Betracht kommenden Umstände sind in dem Art. Essigfabrikation näher angegeben. Nach der Entdeckung von Döbereiner besitzt aufserdem das fein zertheilte metallische Platin, namentlich als sogenannter Platinmohr oder Platinschwarz, — aus schwefelsaurem Platinoxyd oder (nach J. L.) aus einer alkalischen Lösung von Platinchlorür durch Reduction mit Alkohol abgeschieden (s. d. Art. Platin) — die Eigenschaft, die Oxydation des Alkohols an der Luft und seine Verwandlung in Essigsäure zu vermitteln, und die Wirkung scheint in diesem Fall darin zu bestehen, dass das Platin in Berührung mit Sauerstoff und Alkoholdämpfen beide absorbirt und verdichtet und dadurch zur gegenseitigen Einwirkung befähigt. Um durch Platinschwarz — in der sogenannten Döbereiner'schen Essiglampe — im Kleinen Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, befeuchtet man dasselbe mit etwas Wasser, damit es in der Alkohol-Atmosphäre nicht in's Glühen komme, und dadurch eine förmliche Verbrennung des Alkohols zu Kohlensäure und Wasser bedinge, und breitet es als eine ½ bis 1 Linie dicke Schicht auf mehreren Uhrgläsern aus, die man dann durch Aufhängung an einem Platindraht, oder mittelst eines kleinen Gerüstes über einer flachen gläsernen Schale anbringt, in welche etwas Weingeist gegossen wird. Um die Verdunstung desselben zu befördern, kann man am Rande der Schale etwas Fliefspapier anbringen, so dass er von demselben aufgesogen wird und dadurch eine gröfsere Oberfläche erhält. Das Ganze wird dann mit einer geräumigen oben offenen Glasglocke bedeckt und an einem hellen Orte bei 20° bis 24° stehen gelassen. Der aus der Schale aufsteigende Alkoholdampf wird nun in Berührung mit dem Platin durch den Sauerstoff der Luft in Essigsäure verwandelt, welche in Dämpfen von dem Platin aufsteigt, aber an der Wand der Glocke sich condensirt und in Streifen herabfliefst, so dass sie, wenn man die Glocke mit ihrem Inhalt in eine gröfsere Schale gestellt hat, in derselben sich ansammelt. Der Process geht so lange fort, bis der Sauerstoff der in der Glocke befindlichen Luft verbraucht ist; man muss dann dieselbe lüften und mit frischer Luft füllen, worauf die Essigsäurebildung fortgeht, so lange noch Weingeist vorhanden ist. Das Product dieser Operation besteht indess nicht blofs aus Essigsäure und Wasser,

Digitized by Google

sondern enthält zugleich Acetal (s. d. Art.) und in geringerer Menge Aldehyd und Essigäther, kann indess durch Sättigung mit einer Basis und Destillation von diesen flüchtigen Beimengungen befreit werden. Auch kann durch Herstellung eines stärkeren Luftwechsels, so dass immer überschüssiger Sauerstoff mit den Alkoholdämpfen in Berührung ist, ihre Menge sehr verringert und ihre Bildung vielleicht fast ganz gehindert werden.

4) Freiwillige Zersetzung (Fäulniss) organischer Körper? Ob dadurch, unabhängig von dem Zutritte der Luft, auch Essigsäure entstehen könne, wie es mit Buttersäure der Fall ist, dürfte wohl noch als zweifelhaft angesehen werden. Aus feuchten und mit hefigen Theilen vermischtem weinsauren Kalk entsteht durch freiwillige Zersetzung der Weinsäure eine flüchtige Säure, die Nöllner, welcher sie entdeckte, Pseudoessigsäure nannte, die aber nach Berzelius ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure, nach Nicles dagegen in gewissen Fällen eine eigenthümliche Säure ist (Centr. 1846). Essigsäure bildet sich ferner, wie J. L. nachgewiesen hat, bei der Fäulniss des Harns, wahrscheinlich aus dem Farbstoffe desselben; ihre Entstehung scheint aber in diesem Falle durch Luftzutritt bedingt zu seyn.

Aus dem gewöhnlichen Essig kann durch Destillation ziemlich reine Essigsäure dargestellt werden, aber gemischt mit vielem Wasser, welches Gemisch dann destillirter Essig, *Acetum destillatum*, genannt wird. Zur Bereitung desselben kann eine kupferne Destillirblase dienen, welche aber mit Helm und Kühlapparat aus reinem Zinn verschen seyn muss, weil das Kupfer bei Gegenwart von Essigsäuredampf und Luft allmälig sich oxydirt und auflöst. In geringerem Maafse geschieht dies indess auch mit dem Zinn, und nur bei Anwendung eines Helms und Kühlapparates aus Glas, Porzellan oder reinem Silber wird das Destillat ganz metallfrei. Der Essig wird, um das Destillat möglichst frei von brenzlichem Geruche zu erhalten, in der Blase mit $^1/_{20}$ bis $^1/_{15}$ seines Gewichts frisch ausgeglühter, gröblich gepulverter Holzkohle vermischt, und im Anfange langsam erwärmt, weil die Kohlensäure, welche häufig im Essig enthalten ist, leicht ein starkes Schäumen veranlasst. Im Anfange destillirt fast reines Wasser über, gemischt mit etwas Weingeist, wenn der Essig solchen enthielt; erst später wird die weniger flüchtige Essigsäure in Dampf verwandelt, und das Destillat wird immer reicher daran, je länger man die Destillation fortsetzt. Das erste Destillat, etwa $^1/_{16}$ des angewandten Essigs, wird daher für sich genommen, bis die Flüssigkeit einen rein sauren Geruch und Geschmack annimmt, von welchem Zeitpunkt an man sie als destillirten Essig sammelt. Indem bei der Destillation der Inhalt der Blase sich concentrirt, und sein Siedepunkt steigt, werden die nicht flüchtigen organischen Stoffe, welche gewöhnlich im Essig enthalten sind, allmälig zersetzt, und bilden flüchtige Producte, die dem Destillat einen brenzlichen Geruch und Geschmack ertheilen. Sobald dies eintritt, kann natürlich durch fortgesetzte Destillation keine reine Essigsäure mehr erhalten werden, obgleich der Rückstand in der Blase noch eine beträchtliche Menge davon enthält. Um diese noch theilweise zu gewinnen, kann man den Inhalt der Blase wieder mit Wasser vermischen und mit Zusatz von etwas frischer Kohle nochmals der Destillation unterwerfen. Der so erhaltene destillirte Essig ist eine farblose klare Flüssigkeit von geringerem Säuregehalt, als der angewandte rohe Essig. Gewöhnlich hat er 1,01 bis 1,015 specif. Gew. Um ihn zu concentriren,

wandte man früher das Mittel an, ihn einer starken Kälte auszusetzen, wobei ein Theil des Wassers erstarrt, während die Essigsäure, mit einer geringeren Menge Wasser gemischt, flüssig bleibt. Auch durch Destillation mit Kohle kann er verstärkt werden. Die Kohle übt auf die Essigsäure, wie auf andere Stoffe, eine gewisse Anziehung aus, und erschwert dadurch das Verdampfen derselben, so dass verdünnte Essigsäure, mit einer verhältnissmäfsig grofsen Menge Kohle gemischt, bei der Destillation im Anfange fast reines Wasser, später dagegen eine stärkere Säure giebt, die durch wiederholte Destillation über Kohle wieder einen Antheil Wasser verliert, und durch öftere Wiederholung dieser Operation nach Lowitz so weit verstärkt werden kann, dass sie durch Abkühlung krystallisirtes Essigsäurehydrat giebt.

Das beste Mittel, reines Essigsäurehydrat oder eine concentrirte Essigsäure darzustellen, ist indess die Zersetzung eines essigsauren Salzes. Früher benutzte man dazu das essigsaure Kupferoxyd (Grünspan), und zersetzte dasselbe durch trockene Destillation. Man erhielt dadurch den sogenannten Kupferspiritus, eine Flüssigkeit, die neben ziemlich concentrirter Essigsäure eine beträchtliche Menge Aceton (s. Essiggeist) und brenzliche Producte enthält. Gegenwärtig wird die Essigsäure nur auf die Weise dargestellt, dass man ein essigsaures Salz durch eine stärkere Säure zersetzt. Das dazu nöthige Salz wird entweder durch Neutralisiren des destillirten Essigs mit kohlensaurem Kali oder Natron und Abdampfen dargestellt, oder man verwendet zur Bereitung der Essigsäure das essigsaure Bleioxyd (Bleizucker) oder essigsaure Natron, Salze, die im Grofsen fabrikmäfsig gewonnen werden (s. d. Art. Essigsaures *Bleioxyd* und Holzessig).

Um aus Bleizucker Essigsäurehydrat darzustellen, wird derselbe zunächst von seinem Krystallwasser befreit, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man ihn, zu feinem Pulver zerrieben, an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure einige Zeit liegen lässt, so dass er den gröfsten Theil des Wassers verliert, und beim Erwärmen nicht mehr durch den Wassergehalt flüssig wird, worauf man ihn einige Zeit auf 100° bis 150° erwärmt, bis er nicht mehr an Gewicht verliert. Statt dessen kann man ihn auch durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale von seinem Krystallwasser befreien, indem man ihn beständig umrührt, und die Erhitzung fortsetzt, bis die anfangs durch das Krystallwasser flüssig gewordene Masse sich in ein staubig trockenes Pulver verwandelt hat. Dabei ist indess zu beachten, dass die Temperatur nicht zu hoch steige, weil in stärkerer Hitze (bei ungefähr 280°) der Bleizucker in basisch essigsaures Bleioxyd, Aceton und Kohlensäure zersetzt wird (vergl. Seite 1019). Das entwässerte Salz wird hierauf in eine Retorte gebracht und mit $^3/_{10}$ seines Gewichtes Schwefelsäurehydrat, die vorher durch Kochen von beigemengtem Wasser und salpetriger Säure befreit wurde, übergossen. Die Säure wird zweckmäfsig vorher abgekühlt, weil sie in Berührung mit dem Bleizucker leicht eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervorbringt, die nicht nur die frei gewordene Essigsäure sogleich theilweise in Dampf verwandelt, sondern auch bewirkt, dass ein Theil derselben sich mit der Schwefelsäure zersetzt, unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und schwefliger Säure, die sich dem Destillat beimischen. Nach dem Zusatz der Säure lässt man den Apparat mit angelegter Vorlage einige Zeit stehen, damit sie Zeit habe, sich mit dem Bleizucker gleichförmig zu mischen, worauf die Essigsäure, die nun auch we-

niger mit freier Schwefelsäure in Berührung kommt, abdestillirt wird. Von schwefliger Säure, wenn sie diese dennoch enthält, muss sie dann befreit werden durch Schütteln mit Bleisuperoxyd, welches sich dann mit der schwefligen Säure in weifses schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Man setzt von demselben so lange hinzu, bis es beim Schütteln mit der Flüssigkeit seine Farbe nicht mehr ändert, lässt dann das Pulver sich absetzen, und reinigt die Essigsäure durch nochmalige Destillation. Sie ist gewöhnlich, selbst wenn der Bleizucker und die Schwefelsäure möglichst vollständig entwässert wurden, nicht reines Hydrat, sondern besitzt einen gröfseren Wassergehalt, weil durch die Zersetzung der Schwefelsäure aus ihren Bestandtheilen fast immer eine gewisse Menge Wasser gebildet wird. Man kann indess aus ihr das Essigsäurehydrat abscheiden, indem man die letzten zwei Drittheile des Destillats, welche daran verhältnissmäfsig reicher sind, als das erste, von diesem absondert, und in einem verschlossenen Gefäfse einer Temperatur von 4° bis 5° aussetzt. Das Essigsäurehydrat wird dadurch zum Erstarren gebracht, und scheidet sich in Krystallen aus, während eine mehr wässerige Säure darüber flüssig bleibt, die man von den Krystallen abgiefst. Durch Schmelzen und nochmalige Krystallisation kann das Hydrat noch vollständiger von beigemengtem Wasser befreit werden.

Die Beimischung des Wassers kann nach Mitscherlich vermieden und unmittelbar durch Destillation aus dem Bleizucker reines Essigsäurehydrat erhalten werden, wenn man zur Zersetzung desselben statt Schwefelsäure zweifach-schwefelsaures Kali ($KO, SO_3 + H_2O, SO_3$) anwendet, indem die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Essigsäure in diesem Fall nicht stattfindet. Das zweifach-schwefelsaure Kali — erhalten durch Vermischen von 100 Thln. schwefelsauren Kalis mit 56 Thln. englischer Schwefelsäure, und Erhitzen des Gemisches bis zum Schmelzen des gebildeten Salzes, so lange noch in der flüssigen Masse durch das Entweichen des dem Schwefelsäurehydrat beigemengten Wassers ein Sieden stattfindet — wird zu diesem Zweck fein gepulvert und dann mit einer gleichen Gewichtsmenge entwässerten Bleizuckers innig gemengt, indem man dabei für die Abhaltung aller Feuchtigkeit Sorge trägt. Das Gemenge wird dann sogleich in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Die Hälfte der Säure des Kalisalzes verbindet sich dabei mit dem Bleioxyd, und giebt ihr Hydratwasser an die Essigsäure ab, so dass ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Bleioxyd in der Retorte zurückbleibt.

Aus dem essigsauren Natron wird die Säure durch Destillation mit Schwefelsäure auf dieselbe Weise wie aus Bleizucker dargestellt. Soll sie möglichst wenig Wasser enthalten, so muss das Salz zuvor entwässert werden, was dadurch geschieht, dass man es erhitzt, bis es sich im Krystallwasser aufgelöst hat, und dann unter Umrühren so lange in dieser Temperatur erhält, bis es staubig trocken geworden ist. Zur Zersetzung nimmt man auf 1 Aeq. essigsaures Natron (= 1 Thl. des wasserfreien oder 1,65 Thle. des krystallisirten Salzes) 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat (= 1,18 Thle. concentrirter Schwefelsäure), so dass zweifach-schwefelsaures Natron als Rückstand bleibt. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure findet dieselbe starke Erwärmung und partielle Zersetzung der Essigsäure Statt, wie sie oben angegeben wurde. Zur Darstellung einer verdünnteren Essigsäure ist es daher zweckmäfsig, die Schwefelsäure vorher mit einer angemessenen Menge

Digitized by Google

Wasser zu vermischen. (Die fabrikmäfsige Darstellung siehe im Artikel: Holzessig.)

Ein interessantes Verfahren, reines Essigsäurehydrat darzustellen, hat Melsens angegeben. Man nimmt zweifach-essigsaures Kali ($KO,\overline{Ac} + H_2O,\overline{Ac}$) und setzt dasselbe, nachdem es durch Trocknen bei 120° von seinem Krystallwasser befreit worden, in einem Destillirapparate einer über 200° liegenden Temperatur aus. Es zersetzt sich dabei in reines Essigsäurehydrat, welches überdestillirt und in der Vorlage krystallisirt, und in neutrales essigsaures Kali. Bei 300° fängt letzteres ebenfalls an, sich zu zersetzen, weshalb die Temperatur nicht so weit gesteigert werden darf. Eine verdünnte Essigsäure kann auch durch Destillation mit neutralem essigsauren Kali concentrirt werden, indem im Anfange fast reines Wasser überdestillirt, bis das Salz trocken geworden ist, worauf es bei stärkerem Erhitzen die Essigsäure als reines Hydrat, oder mit dem Krystallwasser des Salzes gemischt, wieder abgiebt.

Die wasserhaltige Essigsäure oder das Essigsäurehydrat ist eine farblose, klare Flüssigkeit von starkem, angenehm saurem Geruche. Auf die Haut wirkt sie ätzend, ähnlich wie die Ameisensäure. Bringt man sie auf eine empfindliche Stelle derselben, so erzeugt sie weifse Blasen, die später in schmerzhafte, langsam heilende Wunden übergehen. Ihr Geschmack ist brennend und äufserst sauer. Bei einer Temperatur von 16° bis 17° — nach anderen Angaben erst bei 4° bis 5° — wird sie starr und verwandelt sich in grofse farblose, *blätterige* Krystalle von noch nicht genau bestimmter Form, die *bei gröfserer* Wärme wieder flüssig werden. Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 120° und verwandelt sich in ein farbloses Gas von oben angegebener Dichtigkeit, welches an der Luft gleich Alkoholdampf mit blauer Flamme brennen kann. Mit Wasser, Alkohol, Aether und vielen ätherischen Oelen ist die concentrirte Essigsäure in allen Verhältnissen mischbar. Sie ist ein Auflösungsmittel für Camphor, viele Harze und mancherlei andere organische Körper. Ohne Vermischung mit Wasser zeigt sie nach Pelouze ein auffallend indifferentes Verhalten. Sie röthet trockenes Lackmuspapier nicht, und entwickelt aus Kreide keine Kohlensäure, während reine Kalkerde sich sogleich in ihr auflöst. Die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Bleioxyd zersetzt sie nur langsam und gar nicht, wenn man sie mit dem mehrfachen Volum wasserfreien Alkohols gemischt hat. Setzt man ein solches Gemisch zu einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, so wird dasselbe ohne Entwickelung von Kohlensäure niedergeschlagen.

Die concentrirte Essigsäure hat grofse Neigung, noch mehr Wasser aufzunehmen. Lässt man sie in offenen Gefäfsen der Luft ausgesetzt stehen, so condensirt sie den Wasserdampf derselben zu Wasser, und verbindet sich damit, so dass ihre Concentration immer geringer wird. Mischt man sie mit Wasser, so findet Erwärmung Statt. Sie bildet dabei mit einer gewissen Menge Wasser chemische Verbindungen, die mehr als 1 Atom Wasser enthalten, wie aus der eigenthümlichen Aenderung des specifischen Gewichtes hervorgeht, welche sie beim Vermischen mit Wasser erleidet. Während nämlich das Essigsäurehydrat, welches in 110 Thln. 93,5 Thle. Essigsäure und 16,5 Thle.

Wasser enthält, ein spec. Gew. von 1,063 besitzt, hat nach den Versuchen von Mollerat ein Gemisch aus:

110	Thln.	Essigsäurehydrat	und	10	Thln.	Wasser	ein spec. Gew. von				1,0742
110	»	»	»	22,5	»	»	»	»	»	»	1,0770
110	»	»	»	32,5	»	»	»	»	»	»	1,0791
110	»	»	»	43,0	»	»	»	»	»	»	1,0763
110	»	»	»	55,0	»	»	»	»	»	»	1,0742
110	»	»	»	66,5	»	»	»	»	»	»	1,0728
110	»	»	»	97,5	»	»	»	»	»	»	1,0658
110	»	»	»	108,5	»	»	»	»	»	»	1,0637
110	»	»	»	118,2	»	»	»	»	»	»	1,0630

Beim Vermischen des Essigsäurehydrats mit Wasser findet hiernach im Anfange eine Verdichtung Statt, bis das Verhältniss von 32,5 Thln. Wasser zu 110 Thln. Essigsäurehydrat, welches dem Verhältniss von 2 At. des ersteren auf 1 At. des letzteren, oder dem von 3 At. Wasser auf 1 At. Essigsäure entspricht, erreicht ist, bei welchem das Maximum der Verdichtung eintritt; fügt man noch mehr Wasser hinzu, so nimmt das spec. Gewicht der Mischung wieder ab, so dass ein Gemisch von 110 Thln. Essigsäurehydrat und 118,2 Thln. Wasser, welches nahezu 8 At. Wasser auf 1 At. Essigsäure enthält, dasselbe spec. Gewicht besitzt wie das Essigsäurehydrat. Es ist hiernach anzunehmen, dass die Essigsäure noch 2 At. Wasser aufnehmen und damit ein zweites Hydrat bilden kann, welches aus 1 At. Säure und 3 At. Wasser besteht, und unter den Verbindungen der Essigsäure mit Wasser die gröfste Dichtigkeit besitzt. In starrem Zustande ist dasselbe bis jetzt nicht bekannt; es siedet bei 104°, zersetzt sich aber dabei wahrscheinlich in das erste Hydrat und in Wasser. Eine Essigsäure mit gröfserem Wassergehalt ist als ein Gemisch dieses Hydrats mit Wasser, eine solche mit geringerem Wassergehalt vielleicht als ein Gemisch dieses Hydrats mit dem ersten Hydrat anzusehen. Nach Berzelius scheint indess auch eine Verbindung von 1 At. Essigsäure mit 2 At. Wasser zu existiren. Diese wird erhalten, wenn man eine concentrirte Essigsäure, die nicht eher als unter 0° erstarrt, bis — 4° abkühlt, und, wenn bei dieser Temperatur die Krystallisation beendigt ist, das Flüssige abgiefst, wobei die Temperatur sich nicht erhöhen darf. Die abgegossene Flüssigkeit enthält dann 26,07 Proc. Wasser, krystallisirt nicht, und hat ein spec. Gewicht = 1,075. Der erstarrte Antheil würde hiernach, wenn die angewandte Essigsäure mehr als 2 At. Wasser enthielt, aus Eis, bei geringerem Wassergehalt dagegen aus dem Hydrat mit 1 At. Wasser bestehen.

Die Essigsäure ist nicht leicht zersetzbar. Leitet man sie in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr, so zerlegt sie sich in Wasser, Kohlensäure und Aceton (s. Essiggeist), welches in stärkerer Hitze unter Abscheidung von Kohle in andere Verbindungen zerfällt. Kräftig einwirkende Oxydationsmittel verwandeln die Essigsäure in Ameisensäure. Sie reducirt Goldoxyd, aber nicht die Oxyde von Silber und Quecksilber. Ihre Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure wurde bereits angeführt. Durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure bildet sie eine gepaarte Säure (s. Essigschwefelsäure). Sie absorbirt nach Reinsch das Stickoxydgas, und bildet damit unter gewissen Umständen eine tief blau gefärbte Flüssigkeit oder blaue Krystalle. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht verwandelt sie sich in Chloressigsäure (s. d. Art. Chloracetylsäure S. 177). Lässt man aber

trockenes Chlorgas im Schatten auf Essigsäurehydrat wirken, so wird nach Leblanc in demselben blofs 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt und eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_2O_3$ gebildet. Man erhält dieselbe in Verbindung mit Silberoxyd, indem man nach beendeter Einwirkung des Chlors, die selbst bei 100° sehr langsam erfolgt, die Flüssigkeit durch Kohlensäuregas von Chlor- und Salzsäuregas befreit, dann mit Silberoxyd sättigt und im Vacuo abdampft. Dabei krystallisirt zuerst essigsaures Silberoxyd, dann aber ein anderes Salz in glänzenden weifsen Schuppen, die in Wasser sich leicht lösen, und am Licht sich rasch verändern. Dasselbe ist nach der Formel $C_4H_4Cl_2O_3 + AgO$ zusammengesetzt. *Schn.*

Essigsaure Salze. Die Essigsäure gehört zu den stärkeren Säuren, obschon sie in Affinität zu den Basen der Ameisensäure nachsteht. Eisen und die anderen wasserzersetzenden Metalle werden von der verdünnten Säure unter Entwickelung von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wenn man sie im metallischen Zustande oder als Schwefelverbindung mit ihr in Berührung bringt. Kupfer, Blei und andere Metalle von ähnlichem Verhalten oxydiren sich und verwandeln sich in essigsaure Salze, wenn sie bei Gegenwart von wässerigen Essigsäure-Dämpfen der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind. Gefäfse, welche aus diesen Metallen bestehen, werden daher von einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, so lange nicht merklich angegriffen, als sie lebhaft kocht und die Luft durch die dabei gebildeten Dämpfe von der Gefäfswand abgehalten wird. Erst beim Erkalten, oder wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in dem Gefäfse stehen lässt, findet, wenn dabei die Luft zutreten kann, allmälige Oxydation und Auflösung des Metalls statt. Man stellt die meisten essigsauren Salze dar, entweder, indem man das Oxyd oder kohlensaure Salz des betreffenden Metalls in der verdünnten Säure auflöst oder indem man das schwefelsaure Salz derselben mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt. Die neutralen sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoffgehalt der in ihnen enthaltenen Säure dreimal so grofs ist, als der der Basis. Die Mehrzahl von ihnen ist krystallisirbar, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser. Mit Ausnahme des Silberoxyd- und des Quecksilberoxydulsalzes, welche schwer lösliche Niederschläge bilden, sind fast alle leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Von Kali und Ammoniumoxyd, und, weniger entschieden, vom Zinkoxyd, sind saure Salze bekannt, in denen die Menge der Säure verdoppelt ist. Mehrere Metalloxyde, namentlich die von Blei und Kupfer, bilden mit der Essigsäure eine Reihe basischer Verbindungen, die zum Theil unlöslich oder schwer löslich sind. Mit mancherlei anderen Salzen gehen die essigsauren Salze Doppelverbindungen ein. In Berührung mit Kohlensäure erleiden manche eine langsame Zersetzung, indem Essigsäure frei wird und entweicht. Auch durch Erwärmen bis zu einem gewissen Grade, oder indem man ihre Auflösung anhaltend kocht, wird aus manchen ein Theil der Säure ausgetrieben, oft unter Bildung eines basischen Salzes. Durch stärkeres Erhitzen werden sie vollständig zersetzt. Als Hauptproducte giebt die Essigsäure hierbei Aceton $= C_3H_6O$ (s. Essiggeist) und 1 At. Kohlensäure, welche mit der Basis sich verbindet. Je nach der Natur der letzteren ist diese Zersetzungsweise verschiedentlich modificirt.

Bei den essigsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden tritt sie am reinsten auf; das entweichende Aceton ist hier von nur verhältnissmäfsig geringen Mengen brenzlicher Oele und gasförmiger Producte begleitet, die unter Abscheidung von Kohle durch Zersetzung des Acetons, oder indem ein Theil der Essigsäure eine andere Zersetzung erleidet, gebildet werden. Die essigsauren Salze der schwächeren Basen geben dagegen ein Destillat, welches neben mehr oder weniger Aceton und brenzlichem Oel viel unzersetzte Essigsäure enthält, und lassen ein Gemenge von Kohle und Metalloxyd, oder das letztere zum Theil durch die Kohle reducirt, zurück. Wird ein essigsaures Salz mit überschüssigem Kali- oder Barythydrat gemengt, und das Gemenge erhitzt, so zersetzt sich die Essigsäure mit den Elementen von 1 At. Wasser in entweichendes Sumpfgas (C_2H_8) und in 2 At. Kohlensäure, die mit dem Kali oder Baryt sich verbindet. Zu grofser Ueberschuss des Hydrats bewirkt die gleichzeitige Entwickelung von Wasserstoffgas.

Die essigsauren Salze sind leicht zu erkennen durch den charakteristischen Essigsäure-Geruch, den sie entwickeln, wenn man sie trocken oder in concentrirter Auflösung mit Schwefelsäure vermischt. Durch Destillation giebt das Gemisch Essigsäure, die durch ihre Eigenschaft, bei Digestion mit überschüssigem Bleioxyd ein lösliches basisches Bleisalz von alkalischer Reaction zu bilden, noch bestimmter von anderen ähnlichen Säuren unterschieden werden kann. In nicht zu verdünnter Auflösung geben die essigsauren Salze mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul farblose krystallinische Niederschläge, die beim Kochen sich auflösen und beim Erkalten wieder in deutlichen Krystallen sich ausscheiden. Beim Vermischen ihrer Auflösung mit Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger tief rubinrothe Farbe an, und lässt, wenn man sie mit vielem Wasser vermischt, und dann zum Kochen erhitzt, basich essigsaures Eisenoxyd als braunen Niederschlag fallen. Auch die Bildung des Kakodyloxyds beim Erhitzen mit arseniger Säure kann als empfindliches Reagens auf Essigsäure dienen. Die Essigsäure wird zu diesem Zweck, wenn das zu untersuchende Salz nicht schon ein Alkalisalz ist, zunächst an Kali gebunden, indem man entweder die durch Destillation mit Schwefelsäure aus dem Salz abgeschiedene Säure mit Kali neutralisirt, oder — was wahrscheinlich denselben Erfolg hat — das Salz direct mit Kali vermischt, dann in jedem Fall eintrocknet, den trockenen Rückstand mit etwas arseniger Säure vermischt und das Gemisch in einer Glasröhre erhitzt, wobei selbst in sehr geringer Menge vorhandene Essigsäure durch den penetrannten Geruch des Kakodyloxyds sich zu erkennen giebt. Von den Salzen der Ameisensäure unterscheiden sich die essigsauren Salze durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd, welches sie nicht reduciren, wie es bei ersteren der Fall ist. Sind beide mit einander gemischt, so kann man die Essigsäure nachweisen und von der Ameisensäure trennen, indem man das Salzgemisch mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Bleioxyd sättigt und das durch Verdampfen erhaltene Bleisalz mit Weingeist behandelt, welcher das essigsaure Bleioxyd, mit Zurücklassung des ameisensauren, auflöst, worauf in den so getrennten Salzen die Säure leicht nachzuweisen ist.

Essigsaures Aethyloxyd, s. Essigäther.

Essigsaures Ammoniumoxyd, neutrales, $\overline{Ac}, N_2H_8O$. Entsteht in aufgelöster Form, wenn man Ammoniak mit Essigsäure neutralisirt. Durch Abdampfen dieser Auflösung in der Wärme, wobei dieselbe einen ganz eigenthümlichen Geruch entwickelt, lässt es sich nicht im starren Zustande darstellen, weil es theils mit dem Wasser sich verflüchtigt, theils Ammoniak verliert und in saures Salz übergeht. Durch Abdampfen im luftleeren Raume neben Schwefelsäure giebt die Auflösung nach Thomson säulenförmige Krystalle, welche Lackmus nur schwach röthen, und vielleicht neutrales Salz sind. Man kann es darstellen, indem man das saure Salz im Wasserbade schmilzt, und trockenes Ammoniakgas hineinleitet, bis die Masse starr geworden ist, oder indem man Essigsäurehydrat mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Es bildet eine weifse Salzmasse ohne Geruch und von unangenehmem, salzig stechendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol. In wässeriger Auflösung zersetzt es sich allmälig unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak. Mit verschiedenen Salzen bildet es leicht lösliche Doppelverbindungen, die wenig untersucht sind (vergl. schwefelsaures Bleioxyd). Seine wässerige Lösung löst kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd in beträchtlicher Menge auf. Auch phosphorsaures und oxalsaures Bleioxyd, und in geringem Grade schwefelsaurer Kalk und Baryt sind darin auflöslich. Die wässerige Auflösung des essigsaureu Ammoniaks wird unter dem Namen *Liquor Ammonii acetici, Spiritus Mindereri,* Mindерer's Geist, als Arzneimittel angewandt. Saures essigsaures Ammoniumoxyd, $\overline{Ac}, N_2H_8O + \overline{Ac}, H_2O$, entsteht durch Zersetzung des neutralen Salzes in der Wärme. Man kann es auch darstellen, indem man essigsaures Kali mit seiner gleichen Gewichtsmenge Salmiak innig mengt, und das Gemenge destillirt, wobei die Hälfte des Ammoniaks entweicht, und das saure Ammoniaksalz als eine schwere dicke Flüssigkeit überdestillirt, die in der Vorlage zu einer strahlig-krystallinischen farblosen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 76° und lässt sich bei 120° unverändert sublimiren. Es reagirt sauer, wird von Wasser und Alkohol sehr leicht aufgelöst, und zerfliefst an feuchter Luft. Aus der in der Wärme gesättigten wässerigen Auflösung scheidet es sich beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen aus.

Essigsaures Antimonoxyd ist leicht auflöslich und lässt sich in Krystallen darstellen.

Essigsaurer Baryt, $\overline{Ac}, BaO$. Bildet, wenn die Krystallisation bei einer über 15° liegenden Temperatur geschieht, farblose, schiefe, rhomboidische Säulen, die 1 At. Krystallwasser enthalten, und an der Luft verwittern ohne ihre Form zu verlieren. Es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen widerlich stechenden Geschmack. Die Krystalle erfordern 1,75 Thle. kalten und 1,03 Thl. siedenden Wassers zur Auflösung. Nach J. L. löst kaltes Wasser mehr davon als warmes. Weingeist löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{100}$, bei Siedhitze $^1/_{67}$ seines Gewichts davon auf. Lässt man das Salz bei einer unter 15° liegenden Temperatur krystallisiren, so bildet es Krystalle von der Form des Bleizuckers, die 3 At. Krystallwasser enthalten und in trockener Luft zerfallen.

Essigsaure Beryllerde, $\overline{Ac}_3, G_2O_3$. Nicht krystallisir-

bare gummiähnliche Masse von süfslich herbem Geschmack, leicht löslich in Wasser.

Essigsaures Bleioxyd, neutrales, Bleizucker, $\bar{A}c, PbO + aq$. Die gewöhnlichen Krystalle dieses Salzes enthalten 3 At. Wasser. Durch Krystallisation aus siedendem Weingeist von 0,833 spec. Gewicht erhält man es wasserfrei in sechsseitigen Tafeln. Ueber die Fabrikation und Eigenschaften dieses Salzes s. im Uebrigen Th. I. S. 846.

Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsaures Bleioxyd, $2\bar{A}c + 3PbO$. Man erhält es aus dem Bleizucker, indem man denselben im entwässerten Zustande so weit, nach Mitscherlich bis etwa 280°, erhitzt, bis er schmilzt, und ihn so lange in dieser Temperatur erhält, bis er wieder erstarrt. Dabei wird $\frac{1}{3}$ der Essigsäure in Kohlensäure und Aceton zersetzt, die entweichen, während eine Verbindung von 2 At. Essigsäure mit 3 At. Bleioxyd zurückbleibt. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas kohlensaures Bleioxyd ungelöst bleibt, und die Lösung zur Syrupdicke abgedampft, oder mit etwas Alkohol vermischt, so krystallisirt das Salz bei ruhigem Stehen in perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln, die 2 At. Krystallwasser enthalten, wovon sie nach Schindler bei 90° die Hälfte verlieren, indem sie dabei anfangs schmelzen, und dann zu einer gummiartigen Masse erstarren, die durch weiteres Erhitzen alles Wasser verliert, und weifs und undurchsichtig wird. Das Salz reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd und etwas freie Essigsäure zersetzt. Es ist in weniger als einer gleichen Gewichtsmenge Wasser auflöslich. Auch von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgelöst. Durch Zusatz von Wasser zu dieser Auflösung wird es nach Payen in neutrales und in drittel-essigsaures Salz zersetzt. Es entsteht auch, wenn Bleizucker und fein gepulvertes Bleioxyd im Verhältniss von 2 At. des ersteren (= 100 Thln. des krystallisirten Salzes) auf 1 At. (oder 29⅓ Thle.) des letzteren zusammen mit Wasser digerirt werden, wobei das Bleioxyd sich auflöst. Die Flüssigkeit giebt durch Verdampfen die ersterwähnten Krystalle mit 2 At. Wasser. Wird die davon getrennte Mutterlauge wieder abgedampft, so bleibt der noch aufgelöste Antheil als eine zähe durchsichtige Masse zurück, die wohl als ein Gemenge von diesem Salz mit Bleizucker und vielleicht auch den beiden folgenden Salzen anzusehen ist, indem, wenn auch zwischen Bleizucker und Bleioxyd ursprünglich das angegebene Gewichtsverhältniss stattfindet, doch gewöhnlich nicht alles Bleioxyd aufgelöst wird, sondern ein gewisser Antheil desselben in sechstel- (und drittel-?) essigsaures Salz sich verwandelt, welches als weifser Bodensatz gröfstentheils ungelöst bleibt. Ein solches aufgelöstes Salzgemenge ist auch der als Heilmittel gebrauchte Bleiessig (s. d. Art.).

Einbasisches oder halb-essigsaures Bleioxyd, $\bar{A}c + 2PbO$. Dieses Salz entsteht aus dem Bleizucker, wenn man denselben, nachdem er bei 280° in das vorhergehende Salz sich verwandelte und zu einer porösen Masse wieder erstarrte, vorsichtig noch weiter erhitzt. Das Salz wird dann nochmals weich, entwickelt eine neue Portion Kohlensäure und Aceton, und erstarrt endlich wieder zu

einer weifsen festen Masse, die das halb-essigsaure Salz ist, gemengt mit etwas kohlensaurem und zwei-drittel-essigsaurem Bleioxyd. Um es rein zu erhalten, wird die Masse in wenig Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit starkem Alkohol vermischt, wodurch das halb-essigsaure Salz grofsentheils ausgeschieden wird, während das zwei-drittel-essigsaure Bleioxyd gelöst bleibt. Es bildet sich auch durch Digestion von 100 Thln. Bleizucker mit 60 Thln. Bleioxyd und 120 Thln. Wasser, die man unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang mit einander in Berührung lässt, bis der Bodensatz eine weifse Farbe angenommen hat. Die durch Absetzen und Decantiren von letzterem getrennte klare Flüssigkeit wird dann mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol gemischt, um das halb-essigsaure Salz auszuscheiden und von dem unveränderten Bleizucker und dem zugleich gebildeten zwei-drittel-essigsauren Bleioxyd zu trennen. Es bildet dann einen krystallinischen Niederschlag, dessen Abscheidung je nach der Menge des zugesetzten Alkohols kürzere oder längere Zeit dauert. Wasser löst von diesem Salz etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts und nimmt dadurch eine alkalische Reaction an. In schwachem Weingeist ist es ebenfalls in ziemlicher Menge auflöslich, Weingeist von 90 Proc. Alkoholgehalt löst davon ungefähr $\frac{1}{30}$ seines Gewichts, in wasserfreiem Alkohol ist es unauflöslich. Die durch Alkoholzusatz aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Krystalle sind wasserfrei. Durch Verdampfen der wässerigen Lösung, welches in kohlensäurefreier Luft geschehen muss, erhält man dagegen eine krystallinische Salzmasse, welche 2 At. Wasser enthält, und bei 60° bis 70° *die Hälfte* desselben, durch Erhitzen bis über 100° den ganzen *Wassergehalt* verliert, indem eine undurchsichtige weifse Masse zurückbleibt (Mitscherlich?, Schindler).

Zweifach-basisches oder drittel-essigsaures Bleioxyd, $\overline{Ac} + 3PbO$. Bildet sich aus dem neutralen Salz, wenn man seine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung mit $\frac{1}{5}$ ihres Volums Ammoniak vermischt, und das Gemisch stehen lässt, wobei es sich als krystallinischer, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehender Niederschlag ausscheidet. Statt dessen kann man auch die Auflösung des halb-basischen Salzes oder eine mit Ammoniak (jedoch nicht im Ueberschuss) gemischte Bleizucker-Auflösung mit Alkohol vermischen, wodurch zwei-basisches Salz als weifser käsiger Niederschlag abgeschieden wird. Wird derselbe nach dem Auswaschen in kohlensäurefreier Luft in heifsem Wasser gelöst, und die Lösung mit warmem Alkohol vermischt, so erhält man durch Erkalten derselben das Salz in mikroskopischen Krystallen, die 1 At. Wasser enthalten. Es erfordert von kaltem Wasser 18 Thle. zur Lösung. Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus das folgende Salz. Es bildet sich auch durch Digestion von Bleizucker-Auflösung mit Bleioxyd, vorzüglich wenn man die Mischung stark erwärmt, worauf es beim Erkalten oft in beträchtlicher Menge als aufgequollener krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet.

Fünffach-basisches oder sechstel-essigsaures Bleioxyd, $\overline{Ac} + 6PbO$. Aus diesem Salz besteht der weifse Bodensatz, in welchen bei Digestion von Bleizucker-Auflösung mit Bleioxyd fast immer ein Theil des letzteren sich verwandelt, und es scheint,

dass durch hinreichenden Zusatz von Bleioxyd zuletzt alle Essigsäure in dieses schwer lösliche Salz übergeht. Es entsteht auch, wenn man die Auflösung des vorhergehenden mit Ammoniak vermischt, vielleicht auch, wenn eine Auflösung des halb-basischen oder des neutralen Salzes in überschüssiges Ammoniak gegossen wird. Es bildet einen weifsen Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint, und durch Auflösung in kochendem Wasser und Erkalten in atlasglänzenden federähnlichen Krystallen erhalten werden kann, die etwas Wasser enthalten, welches sie im luftverdünnten Raume verlieren.

Essigsaures Ceroxydul (mit Einmengung von essigsaurem Lanthan- und Didymoxyd) ist leicht auflöslich in Wasser und Alkohol, und krystallisirt in feinen Nadeln.

Essigsaures Chromoxyd. Undeutlich krystallinisches auflösliches Salz von grüner Farbe.

Essigsaures Eisenoxydul, $\bar{A}c, FeO$. Wird erhalten, indem man Eisen oder Schwefeleisen in Essigsäure auflöst. Die Lösung muss bei Luftabschluss abgedampft werden, weil das Salz an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich zersetzt und ein basisches Oxydsalz abscheidet. Es ist sehr leicht auflöslich und krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln von grünlich weifser Farbe. Es ist ein Bestandtheil der *Tinctura Martis adstringens* und der *Tinctura acetatis ferri* (s. S. 793) und wird auch als Beize in der Färberei und beim Zeugdruck angewandt (s. S. 764 u. d. Art. Färberei). Durch Schwefelwasserstoff wird aus seiner Lösung das Eisen theilweise gefällt.

Essigsaures Eisenoxyd, neutrales, $\bar{A}c_3, Fe_2O_3$, in aufgelöster Form durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit essigsaurem Baryt zu erhalten, bildet in dieser Auflösung eine roth gefärbte Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine braune zerfliefsliche gallertähnliche Masse zurücklässt, welche, wenn das Abdampfen in gelinder Wärme geschah, sich in Wasser wieder vollständig auflöst. Gewöhnlich entweicht während des Verdampfens ein Theil der Essigsäure und das zurückbleibende Salz ist basisch. Durch stärkeres Erhitzen verliert es einen beträchtlichen Theil der Säure und löst sich nur zum Theil in Wasser wieder auf. Durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis zur Sättigung entsteht ein basisches Salz, welches eine dunkelrothe Auflösung bildet. Nach Bette ist es nach der Formel $\bar{A}c, Fe_2O_3$ zusammengesetzt, nach Janfsen dagegen entspricht seine Zusammensetzung der Formel $\bar{A}c, 2Fe_2O_3$. Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt und gekocht, so schlägt sich ein noch basischeres Salz nieder von der Farbe des Eisenoxydhydrats, und bei gehöriger Verdünnung mit Wasser wird dadurch fast (?) alles Eisenoxyd aus der Flüssigkeit abgeschieden, worauf ein Verfahren, dasselbe von Manganoxydul u. s. w. zu trennen, beruht.

Bei der Auflösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, welche in Vermischung mit Essigäther und Weingeist als *Tinctura Ferri acetici aetherea* (Klaproth's Eisentinctur) in der Arzneikunde angewandt wird, auch statt Eizenoxydhydrat als Gegengift gegen arsenige Säure empfohlen wurde, geschieht es oft, dass die Flüssigkeit nach einer Weile gallertartig gerinnt. Nach Janfsen ist dies nur dann der Fall, wenn das angewandte Eisenoxydhydrat Kali oder Natron enthielt,

wodurch ein basisches Doppelsalz von essigsaurem Kali oder Natron und Eisenoxyd entstehen soll, welches sich in Form einer Gallerte ausscheidet. Man vermeidet dies, indem man das Oxydhydrat durch Fällung von Eisenchlorid mit zweifach-kohlensaurem Alkali unter beständigem Umrühren darstellt. Enthält die Auflösung von Eisenoxyd in Essigsäure Salpeter, schwefelsaures Kali oder andere Salze beigemischt, so wird sie beim Erhitzen trübe durch Ausscheidung von basisch essigsaurem Eisenoxyd (?); beim Erkalten löst sich dasselbe wieder auf.

Essigsaures Kadmiumoxyd, $\bar{A}c, CdO$, ist leicht auflöslich und in feinen Nadeln krystallisirbar.

Essigsaures Kali, neutrales, $\bar{A}c, KO$. Krystallisirt schwierig, und nur aus einer bis zur Syrupdicke abgedampften Lösung, in langen, dünnen, meistens platt gedrückten Nadeln und Säulen, die wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. Beim raschen Abdampfen scheidet es sich als eine lockere, blätterige, blendend weifse Masse ab. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar, zerfliefst sehr leicht an feuchter Luft, und erfordert von siedendem Wasser nur $\frac{1}{8}$ seines Gewichts zur Lösung. Diese Flüssigkeit siedet erst bei 169°. Auch in Weingeist ist es sehr leicht auflöslich. In wässeriger Auflösung wird es bei längerer Aufbewahrung zersetzt und verwandelt sich unter Schimmelbildung in kohlensaures Kali. Wird die Auflösung in der Wärme abgedampft, so entweicht leicht ein Theil der Essigsäure, und die Flüssigkeit nimmt eine alkalische Reaction an. Durch Zusammenreiben mit Jod bildet es eine Masse von schöner indigoblauer Farbe, die durch Reiben einen kupferähnlichen Metallglanz annimmt. Chlorgas, in seine wässerige Auflösung geleitet, bildet nach J. L. unterchlorigsaures und wahrscheinlich zweifach-essigsaures Kali; Kohlensäuregas fällt aus seiner Lösung in Alkohol zweifach-kohlensaures Kali, indem die frei gewordene Essigsäure Essigäther bildet.

Das essigsaure Kali wird unter dem Namen *Kali aceticum* oder *Terra foliata tartari* (so genannt wegen der blätterigen Beschaffenheit, die es beim Abdampfen seiner Auflösung annimmt) als Arzneimittel angewandt. Man bereitet es durch Neutralisation von kohlensaurem Kali, entweder mit reiner Essigsäure, oder mit destillirtem, seltener mit gewöhnlichem Essig. Bei Anwendung von destillirtem Essig nimmt es beim Abdampfen, durch Einwirkung der Luft auf das demselben gewöhnlich beigemengte brenzliche Oel, die vorzüglich bei Gegenwart von freiem Alkali stattfindet, eine gelbliche Farbe an, die durch Kochen mit thierischer Kohle, oder indem man das Salz vorsichtig zum Schmelzen und zur Verkohlung der beigemengten Substanzen erhitzt, dann wieder auflöst, filtrirt und das entstandene kohlensaure Kali mit etwas Essigsäure neutralisirt, entfernt werden kann. Mit gewöhnlichem Essig dargestellt, hat es eine dunkle schmutzige Farbe, und heifst dann *Terra foliata tartari nigra*. In dem doppelten Gewicht Wasser aufgelöst, ist es als *Liquor Kali acetici* officinell. In sehr verdünnter Auflösung und mit Kohlensäure oder zweifach-kohlensaurem Kali gemischt, bildet es die *Potio Riveri*, die durch Neutralisiren von gewöhnlichem Essig — statt dessen man freilich oft auch Citronensaft anwendet — mit kohlensaurem Kali dargestellt wird.

Zweifach-essigsaures Kali, $\bar{A}c, KO + \bar{A}c, H_2O$.

Dieses von Melsens[1]) und schon früher von Thomson beschriebene Salz entsteht, wenn man das neutrale Salz mit einer äquivalenten Menge Essigsäure vermischt, die Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zu einem gewissen Grade abdampft, und dann, nachdem man noch etwas concentrirte Essigsäure zugesetzt hat, unter einer Glasglocke neben concentrirter Schwefelsäure stehen lässt, wobei es allmälig krystallisirt. Es bildet blätterige, biegsame, prismatische Krystalle, oft von bedeutender Gröfse, zerfliefst an feuchter Luft, und wird von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Es enthält nach Thomson 6 At. Krystallwasser, welches es bei 120° verliert. Bei 148° schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; dabei entweicht zugleich eine geringe Menge Essigsäure. Bei 200° geräth das geschmolzene Salz in's Sieden, indem Essigsäure entweicht, und durch anhaltende Einwirkung einer zwischen 200° und 300° liegenden Temperatur wird die Hälfte der Säure vollständig als reines Hydrat ausgetrieben, mit Zurücklassung von neutralem Salz, welches erst über 300° selbst sich zu zersetzen anfängt.

Essigsaure Kalkerde, $\bar{A}c, CaO$. Bildet nadelförmige Krystalle, die Wasser enthalten, welches sie beim Verwittern an trockener Luft und durch Erhitzen bis 100° verlieren. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, von herbem, bitter salzigem Geschmack. Zeigt eine lebhafte Phosphorescenz, wenn es, bis 120° erhitzt, stark gerieben wird. Es wird zur Gewinnung reiner Essigsäure im Grofsen dargestellt (s. d. Art. Holzessig). Mit Chlorcalcium verbindet es sich zu einem leicht löslichen Doppelsalz, welches grofse, an der Luft unveränderliche Krystalle bildet, die nach der Formel $\bar{A}c, CaO + Cl_2, Ca + 10\,aq.$ zusammengesetzt sind, und das Krystallwasser bei 100° verlieren.

Essigsaures Kobaltoxyd, $\bar{A}c, CoO$, ist ein zerfliefsliches Salz von violetter Farbe, mit rother Farbe in Wasser auflöslich. Seine wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unvollständig gefällt (?). In Vermischung mit Kochsalz-Auflösung bildet es eine sympathetische Dinte (s. S. 611).

Essigsaures Kupferoxyd, neutrales, $\bar{A}c, CuO$. Krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Säulen mit schief angesetzter Endfläche, die eine dunkelgrüne Farbe besitzen, und 1 At. Krystallwasser enthalten. In der Luft erleiden sie an der Oberfläche eine Verwitterung und bedecken sich mit einem hellgrünen Pulver. Sie erfordern 13,4 Thle. kaltes und 5 Thle. kochendes Wasser, und 14 Thle. (?) siedendheifsen Weingeist zur Auflösung. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie mit schöner intensiv grüner Farbe. Sie kommen unter dem Namen destillirter Grünspan im Handel vor (s. d. Art. Grünspan). Löst man sie in gelinder Wärme und bis zur Sättigung in mit etwas Essigsäure vermischtem Wasser, und lässt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen, so krystallisirt das Salz nach Wr. in grofsen durchsichtigen Rhombenoctändern von blauer Farbe, die 5 At. Krystallwasser enthalten. In einer Temperatur von 30° bis 35° verlieren diese Krystalle 4 At. Wasser, werden dabei, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren, grün und undurchsichtig, und sind nun in Afterkrystalle verwandelt, die aus dem erst beschriebenen

[1]) Journ. de Pharm. 3te sér. T. VI. p. 415.

Salz mit 1 At. Wasser bestehen, und bei gelindem Druck in lauter regelmäfsige Krystalle dieses Salzes zerfallen, die um so gröfser sind, je langsamer die Erwärmung geschah. — Durch Verbindung von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kalk entsteht ein leicht lösliches Doppelsalz, welches grofse dunkelblaue Krystalle bildet, von der Form einer quadratischen Säule mit abgestumpften Ecken, und dessen Zusammensetzung der Formel $\bar{A}c, CuO + \bar{A}c, \dot{C}a + 8$ aq. entspricht. Ueber das Doppelsalz aus essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd s. d. Art. Grün, Schweinfurter.

Wird der Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd Zucker (?) oder Honig beigemischt, so wird sie durch Alkalien nicht mehr gefällt. Erwärmt man ein solches Gemisch, so wird das Kupferoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure reducirt, uud rothes Kupferoxydul in kleinen octaëdrischen Krystallen ausgeschieden. Dieselbe Einwirkung übt der Zucker auch auf das basisch essigsaure Kupferoxyd.

Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsaures Kupferoxyd, $\bar{A}c_2, 3CuO + 6$ aq. Es entsteht, wenn zu der concentrirten und siedendheifsen Auflösung des neutralen Salzes Ammoniak in kleinen Antheilen so lange hinzugefügt wird, als der beim Eintröpfeln des Ammoniaks entstehende Niederschlag sich beim Umrühren noch wieder auflöst. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheidet es sich zum Theil als ein aufgequollener nicht krystallinischer Niederschlag aus, während ein anderer Theil gelöst bleibt, welcher durch Vermischen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Weingeist in krystallinischen Schuppen gefällt wird. Das Salz wird durch Auspressen und Waschen mit Weingeist, in welchem es sich nicht auflöst, rein erhalten. Es ist in Wasser auflöslich und zersetzt sich beim Kochen dieser Auflösung in neutrales und braunes überbasisches Salz. Es hat eine bläulichgrüne Farbe, die bei 100° mehr in's Grüne übergeht, wobei das Salz zugleich die Hälfte oder 3 At. seines Wassergehalts verliert. Es scheint, gemengt mit drittel-essigsaurem Kupferoxyd, den Hauptbestandtheil des grünen Grünspans auszumachen, wogegen der blaue Grünspan aus dem folgendem Salz besteht (s. d. Art. Grünspan). — Einbasisches oder halb-essigsaures Kupferoxyd, $\bar{A}c, 2CuO + 6$ aq. Man erhält es nach Berzelius, wenn man das neutrale Salz, mit Wasser zu einem Teig angerührt, auf Kupferplatten streicht, und diese mehrere Monate lang einer feuchten Luft aussetzt, worauf man sie mit kleinen seideglänzenden blauen Krystallen von diesem Salz bedeckt findet. Bei 60° wird es grün, indem es 23,45 Proc. oder nahe 5 At. Wasser verliert, und sich in ein Gemenge von neutralem und drittel-essigsaurem Kupferoxyd verwandelt. Der blaue Grünspan, welcher wesentlich aus diesem Salz besteht, zeigt dasselbe Verhalten. Bei Behandlung mit kaltem Wasser wird er zersetzt in neutrales und zwei-drittel-essigsaures Salz, die sich auflösen, und von denen das letztere bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung als eine blaue nicht krystallinische Masse sich ausscheidet, und in drittel-essigsaures Kupferoxyd, welches in Gestalt kleiner blauer Krystallschuppen ungelöst bleibt. 5 At. des Salzes zerfallen dabei in 1 At. neutrales, 1 At. zwei-drittel-essigsaures und 2 At. drittel-essigsaures Kupferoxyd. Durch anhaltende Behandlung mit Wasser, so lange als dieses noch etwas auflöst, wird auch das drittel-essigsaure Kupferoxyd in neutrales

und überbasisches Salz zersetzt, und nimmt durch die Bildung des lezteren eine dunklere und zuletzt schwarze Farbe an. Bei Behandlung des Grünspans mit kochendem Wasser tritt sogleich diese Zersetzung ein. Mit Quecksilberchlorid bildet das halb-essigsaure Kupferoxyd ein Doppelsalz, welches man erhält, wenn man eine gesättigte Auflösung des neutralen Salzes mit Quecksilberchlorid mischt und die Flüssigkeit stehen lässt. Es bildet concentrisch strahlige Halbkugeln von tief blauer Farbe, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, und wird durch siedendes Wasser zersetzt, indem ein grünes Pulver abgeschieden und Quecksilberchlorid aufgelöst wird. Nach Hütteroth ist es nach der Formel $\bar{A}c, 2CuO + 2Cl_2Hg$ zusammengesetzt. — Zweibasisches oder drittel-essigsaures Kupferoxyd, $\bar{A}c, 3CuO + 3aq$. Bei Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem Wasser bleibt dieses Salz als ein aus glänzenden hellblauen Krystallschuppen bestehender Brei ungelöst, und kann mittelst Durchseihen durch ein locker gewebtes Zeug von den beigemengten Unreinigkeiten des Grünspans getrennt werden, worauf es durch Auspressen und Waschen mit Weingeist noch mehr gereinigt wird. Es entsteht auch, wenn die Auflösung des neutralen Salzes mit Kupferoxydhydrat digerirt wird, und bildet dann ein hellgrünes Pulver; oder indem man diese Auflösung mit so viel Ammoniak vermischt, dass der Niederschlag sich beim Umschütteln nicht wieder auflöst. Geschieht dies bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet es einen grünen, nicht krystallinischen Niederschlag, welcher beim Waschen mit Wasser blau wird; bei Siedhitze aus der concentrirten Lösung ausgeschieden, erhält man es als einen schweren körnigen Niederschlag von schmutzig graugrüner Farbe, aber derselben Zusammensetzung. Um es rein zu erhalten, muss es durch Auspressen von dem gröfsten Theil der Flüssigkeit befreit und dann mit Weingeist gewaschen werden. Es verliert seinen Wassergehalt nicht bei 100° und ist in Wasser nicht auflöslich, wird aber durch Behandlung mit vielem Wasser in neutrales und überbasisches Salz zersetzt. — Ueberbasiches essigsaures Kupferoxyd, eine Masse von dunkelbrauner Farbe, die nach Berzelius auf 1 At. Essigsäure 48 At. Kupferoxyd und 12 At. Wasser enthält. Sie entsteht aus dem drittel- und zwei-drittel-essigsaurem Kupferoxyd, und in geringerer Menge sogar aus dem neutralen Salz bei Behandlung mit vielem Wasser, namentlich in der Wärme. Aus der verdünnten Lösung des zwei-drittel-essigsauren Salzes wird sie schon bei 20° bis 30° abgeschieden. In der Flüssigkeit hat sie eine leberbraune Farbe, wird aber, wenn man sie abfiltrirt, schwarz, stark abfärbend, und geht als eine unklare Flüssigkeit mit durch das Filter. Von Wasser wird sie in geringer Menge aufgelöst und bleibt beim Verdampfen als eine klare, farblose, firnissähnliche Materie zurück.

Essigsaures Kupferoxydul, $\bar{A}c, Cu_2O$. Fs entsteht, wenn der Grünspan durch trockene Destillation zersetzt wird, wobei es als eine weifse, voluminöse, aus haarfeinen Krystallen bestehende Masse sublimirt. In feuchter Luft nimmt es eine grüne Farbe an. Durch Wasser wird es in Oxydsalz uud gelbes Oxydulhydrat zersetzt. Es scheint zuweilen im Grünspan enthalten, und die Ursache zu seyn, dass derselbe bei Behandlung mit destillirtem Essig Kupferoxydul zurücklässt (Berzelius?).

Essigsaures Lithion. $\bar{A}c, LO$. Krystallisirt bei langsamer Verdunstung seiner Auflösung in plattgedrückten vierseitigen Pyramiden, die

Digitized by G

nach Rammelsberg 2 At., nach Berzelius 4 At. Wasser enthalten, in trockener Luft sich nicht verändern, aber in gelinder Wärme ihr Krystallwasser verlieren, und durch weiteres Erhitzen ohne Zersetzung schmelzbar sind. Sie erfordern 0,28 Thle. Wasser und 4,64 Thle. Alkohol zur Lösung.

Essigsaures Manganoxydul, $\bar{Ac}$, MnO. Krystallisirt in amethystrothen rhomboidalen Säulen, die an der Luft sich nicht verändern. Löslich in Alkohol und in in 3,5 Th. kalten Wassers. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Es wird als Beize beim Zeugdruck angewandt.

Essigsaures Natron, $\bar{Ac}$, NaO. Durch Erkalten seiner heifsen Auflösung krystallisirt, bildet es schiefe rhombische Säulen, deren spitze Seitenkanten abgestumpft sind. Sie enthalten 6 At. Wasser, und verwittern langsam an der Luft. Durch langsames Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden, bildet es Krystalle mit 9 At. Wasser, die weit rascher verwittern. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasssr und verliert dasselbe, Wird es, indem man es im Krystallwasser zergehen lässt, mit einer Schicht Oel bedeckt, so bleibt es nach dem Erkalten flüssig, erstarrt aber augenblicklich, wenn man dann einen Krystall von dem Salz hineinbringt. Das wasserfreie Salz ist schmelzbar und verträgt schwache Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Das Salz mit 6 At. Wasser, welches das gewöhnlich im Handel vorkommende ist, löst sich in 2,86 Thln. kalten Wassers und in 2,1 Thln. siedendheifsen Alkohols. Die gesättigte wässerige Lösung siedet bei 124°,37 und enthält auf 1 Thl. Wasser 2,09 Thle. Salz. Ueber die fabrikmäfsige Gewinnung dieses Salzes s. d. Art. Holzessig.

Essigsaures Nickeloxyd, $\bar{Ac}$, NiO. Bildet grüne, an der Luft etwas verwitternde Krystalle, löslich in 6 Thln. kalten Wassers, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unvollständig gefällt.

Essigsaures Platinoxydul. Die grünliche Auflösung des feuchten Platinoxydulhydrats in Essigsäure trocknet zu einer dunkel grünbraunen Masse ein, die sich nur unvollständig wieder in Wasser auflöst.

Essigsaures Quecksilberoxydul, $\bar{Ac}$, Hg_2O. Man erhält es durch Auflösen von Quecksilberoxydul in Essigsäure oder durch Wechselzersetzung aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Alkali. Es bildet einen krystallinischen Niederschlag, oder, wenn es sich durch Erkalten der Flüssigkeit abscheidet, weifse, silberglänzende, schuppenförmige Krystalle. Im feuchten Zustande schwärzt es sich am Licht. Es ist wasserfrei, löslich in 770 Thln. kalten Wassers. In einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, ist es leichter auflöslich. In Alkohol ist es fast unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol wird es allmälig in Oxydsalz und metallisches Quecksilber zersetzt. Durch Schütteln mit verdünntem Ammoniak verwandelt es sich in ein sammetschwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung der von Berzelius entwickelten Formel ($\bar{Ac}$, $Hg_2O + N_2H_4$, Hg_2) + 2 Hg_2O entsprechen soll. Durch Kaliauflösung wird daraus Ammoniak entwickelt, durch Reiben auf der Hand Quecksilberkugeln abgeschieden, und durch Behandeln mit Salpetersäure verwandelt es sich in eine weifse Substanz, die nach der Formel $\bar{Ac}$, N_2H_6 + 3 Hg_2O zusammengesetzt seyn soll.

Essigsaures Quecksilberoxyd, $\bar{Ac}$, HgO. Durch Auflösen des Oxyds in Essigsäure in sehr gelinder Wärme und freiwillige Ver-

dunstung erhält man es in perlmutterglänzenden, durchscheinenden vierseitigen Tafeln. Es enthält kein Krystallwasser und lässt sich ohne Zersetzung schmelzen. An der Luft verliert es Essigsäure und überzieht sich mit einem gelben basischen Salz. Dasselbe geschieht bei der Auflösung in kochendem Wasser, wobei das basische Salz sich abscheidet. Ueberdies wird es beim Kochen mit Wasser theilweise in Oxydulsalz verwandelt, indem ein Theil des Oxyds von der Essigsäure reducirt wird. Es bedarf bei 10° 4 Thle., bei 19° 2,75 Thle., und bei 100° 1 Thl. Wasser zur Lösung, von Alkohol sein 17faches Gewicht. Schwefelwasserstoff (?) bewirkt in der Lösung einen weifsen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser vollständig auflöst. Durch Aether wird es zersetzt in gelbes basisches Salz und in ein saures Salz, welches kleine Krystalle bildet. Vermischt man seine Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher aus $\bar{A}c, 4\,HgO + N_2H_6$ besteht, und an der Luft gelb wird unter Verlust von Ammoniak. Durch anhaltende Behandlung mit heifsem Wasser zersetzt sich dieser Körper in gelbes basisches Salz und essigsaures Ammoniak. Kali entwickelt daraus Ammoniak und färbt ihn gelb.

Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung. Mit essigsaurem Natron bildet es ein in Wasser leicht auflösliches, in Weingeist unlösliches Doppelsalz.

Essigsaures Silberoxyd, $\bar{A}c, AgO$. Wird durch wechselseitige Zersetzung oder durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in erwärmter Essigsäure dargestellt. Im ersteren Fall bildet es einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auflöst. Aus seiner Lösung krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln. Es enthält kein Wasser. Beim Erhitzen entweicht daraus sehr viel unzersetzte Essigsäure, mit Zurücklassung von metallischem Silber, welches die Form der Krystalle beibehält. Es erfordert 100 Thle. kalten Wassers zur Lösung.

Essigsaure Strontianerde, $\bar{A}c, Sr$. Krystallisirt, wenn die Temperatur unter 15° liegt, mit 4 At. Wasser; die Krystalle verwittern an der Luft. Bei 15° bildet es Krystalle, die auf 2 At. Salz 1 At. Wasser enthalten. Es ist leicht löslich in Wasser.

Essigsaure Talkerde, $\bar{A}c, Mg$. Zerfliefsliche, nicht krystallisirbare Masse von gummiartigem Ansehen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Essigsaure Thonerde, $\bar{A}c_3, Al_2O_3$. Nicht krystallisirbare gummiähnliche Masse von saurer Reaction, leicht löslich in Wasser. Es verliert schon in mäfsiger Wärme einen Theil seiner Säure und verwandelt sich in ein unlösliches basisches Salz. Seine Auflösung besitzt, wenn sie zugleich andere Salze, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Thonerde, enthält, die sonderbare Eigenschaft, beim Erwärmen trübe zu werden, und einen gallertartigen weifsen Niederschlag abzusetzen, welcher beim Erkalten sich wieder auflöst, und ein basisch essigsaures Salz seyn soll. Ueber die technische Bereitung und Anwendung dieses Salzes s. d. Art. Thonbeize.

Essigsaure Thorerde. Thorerdehydrat verwandelt sich mit Essigsäure in eine undurchsichtige schleimige Masse. Kohlensaure Thorerde zertheilt sich in der Säure und braust auf, in beiden Fällen geht aber nur wenig essigsaure Thorerde in Auflösung. Beim Verdunsten

derselben scheidet sie sich als eine amorphe milchweifse Masse ab. Mit essigsaurem Kali bildet sie ein lösliches Doppelsalz.

Essigsaures Uranoxydul, $\bar{A}c$, UO. Aus der Auflösung des Uranoxydulhydrats in Essigsäure scheidet sich das Oxydul beim Verdunsten wieder ab. Hat dabei die Luft Zutritt, so entsteht essigsaures Uranoxyd-Oxydul, welches in dunkelgrünen, warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt.

Essigsaures Uranoxyd, $\bar{A}c,U_2O_3$. Uranoxydhydrat, in Essigsäure bis zur Sättigung aufgelöst, giebt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nur schwierig Krystalle zu erhalten sind. Bei Gegenwart freier Essigsäure, und wenn man die Lösung in einen Exsiccator stellt, krystallisirt das Salz leicht, und je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt. Ist die Temperatur niedriger als 10°, so bildet es Quadratoctaëder, die 3 At. Wasser enthalten, von denen eins bei 100°, die übrigen 2 At. bei 175° entweichen. Geschieht die Krystallisation bei ungefähr 20°, so bildet es rhombische Prismen mit 2 At. Wasser. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und bildet die folgenden Doppelsalze: Essigsaures Uranoxyd-Kali, $\bar{A}c,KO + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 2aq$. Krystallisirt in quadratischen Säulen, die durch die Flächen eines spitzen Quadratoctaëders zugespitzt sind. Beim Glühen an der Luft verwandelt es sich in zweifach-uransaures Kali. Essigsaures Uranoxyd-Natron, $\bar{A}c, NaO + 2(\bar{A}c,U_2O_3)$. Krystallisirt in Tetraëdern mit abgestumpften Ecken, enthält kein Krystallwasser, und verwandelt sich durch Glühen an der Luft in zweifach-uransaures Natron. Essigsaures Uranoxyd-Ammoniak, $\bar{A}c, N_2H_4O + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 6aq$. Krystallisirt, wenn die Auflösung zur Syrupdicke abgedampft wurde, in gelben seideglänzenden Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Es wird auch von Alkohol leicht aufgelöst. Essigsaurer Uranoxyd-Baryt, $\bar{A}c, BaO + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 6aq$. Bildet gelbe flitterähnliche Krystalle, die bei 275° ihren Wassergehalt verliereu, wobei sie rothgelb werden. Leicht löslich in Wasser. Essigsaure Uranoxyd-Talkerde, $\bar{A}c, MgO + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 8aq$. Krystallisirt in rectangulären, durch die Flächen eines Rhombenoctaëders zugespitzten Säulen, die bei 175° ihr Wasser abgeben. Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd, $\bar{A}c,ZnO + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 3aq$. Gelbes krystallisirbares Salz, welches bei 250° wasserfrei wird. Beim Verbrennen hinterlässt es ein Gemenge von neutralem uransauren Zinkoxyd und Uranoxyd-Oxydul als Rückstand. Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd, $\bar{A}c, PbO + \bar{A}c,U_2O_3 + 6aq$. Nadelförmige Krystalle, die bei 275° ihr Wasser verlieren, und beim Verbrennen neutrales uransaures Bleioxyd zurücklassen. Ein Bleioxyd-Doppelsalz mit 2 At. essigsaurem Uranoxyd scheint nicht zu existiren. Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd, $\bar{A}c,AgO + 2(\bar{A}c,U_2O_3) + 2aq$. Krystallisirt aus der sauren Lösung in derselben Form wie das Kalisalz. Durch Erhitzen mit Wasser wird es zersetzt, unter Abscheidung von zweifach-uransaurem Silberoxyd, welches auch zurückbleibt, wenn das Salz an der Luft geglüht wird. Essigsaures Wismuthoxyd, $\bar{A}c_3,Bi_2O_3$. Durch Vermischen concentrirter und warmer Auflösungen vou essigsaurem Kali und salpetersaurem Wismuthoxyd und Abkühlung dargestellt, bildet es schuppenförmige Krystalle. Durch Anflösung von Wismuthoxyd in Essigsäure entsteht eine saure Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Vermischt man

Digitized by Google

die Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Essig, so wird sie durch Wasser nicht mehr gefällt.

Essigsaure Yttererde (gemengt mit essigsaurer Erbin- und Terbinerde?) bildet rhombische oder rectanguläre Prismen von rosenrother Farbe, die 16,54 Proc. Wasser enthalten und sich in 9 Thln. Wasser auflösen.

Essigsaures Zinkoxyd, $\bar{A}c$, ZnO, krystallisirt in sechsseitigen, talkartig glänzenden Tafeln, die 3 At. Wasser enthalten, und in trockener Luft etwas verwittern. In der Wärme bildet es Krystalle mit 1 At. Wasser. Es ist in Wasser leicht auflöslich, und die Lösung effloresirt bei freiwilligem Verdunsten in schönen moosartigen Dendriten. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus das Zink vollständig gefällt. Saures essigsaures Zinkoxyd, $\bar{A}c_2$ZnO(?), erhält man als krystallinisches Sublimat neben Aceton und anderen Producten, durch Destillation des wasserfreien neutralen Salzes. Der Ueberschuss der Essigsäure dunstet davon schon in der Luft ab. Eine eben so lose Verbindung erhält man in Krystallen, wenn man das neutrale Salz in warmer concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung auflöst und die Flüssigkeit sich abkühlen lässt. Dass das Salz aus 1 At. Zinkoxyd und 2 At. Essigsäure besteht, folgt daraus, dass das wasserfreie neutrale essigsaure Zinkoxyd die aus einer gleichen Gewichtsmenge dieses Salzes durch Schwefelsäure abgeschiedene Essigsäure, wenn man sie in Dampfform dazuleitet, vollständig absorbirt. Das so entstandene saure Zinksalz kann bis 120° erhitzt werden, ohne Essigsäure zu verlieren.

Essigsaures Zinnoxydul, $\bar{A}c$, SnO, bildet feste, farblose und durchsichtige Krystalle, die man am leichtesten erhält, wenn man Zinn oder Zinnoxydulhydrat in Essigsäure auflöst, die Lösung zur Syrupdicke abdampft, und dann mit Alkohol übergiefst. Aus einer Legirung von Zinn und Blei löst Essig nur Zinn auf, wenn der Zinngehalt wenigstens sechsmal so grofs ist als der Gehalt an Blei, und die Auflösung des Zinns erfolgt nur bei Gegenwart von Luft.

Essigsaures Zinnoxyd, leicht löslich, bleibt beim Verdunsten der Auflösung als eine gallertähnliche Masse zurück.

Essigsaure Zirkonerde, $\bar{A}c_3$, Zr_2O_3, trocknet zu einer pulverförmigen Masse ein, die an feuchter Luft zerfliefst, und in Wasser und Weingeist sich leicht auflöst. *Schn.*

Essigschwefelsäure (Schwefelessigsäure, Sulfessigsäure). Entdeckt von Melsens. Empirische Formel der Säure in ihrer Verbindung mit Basen: $C_4H_4O_2$, $2SO_3$. Formel der wasserfreien essigschwefelsauren Salze: $C_4H_4O_2$, $2SO_3 + 2MO$.

Die Essigschwefelsäure entsteht durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Essigsäurehydrat $= C_4H_8O_4$, wobei die Bestandtheile von 2 At. Wasser aus demselben austreten, und die Atomgruppe $C_4H_4O_2$ mit 2 At. Schwefelsäure in Verbindung tritt. Nach der metaleptischen Ansicht ist sie $= C_4 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix}\Big\} O_3, SO_3$, d. h. eine gepaarte Essigsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch schweflige Säure ersetzt ist; nach der Ansicht von Berzelius ist sie Formyloxyd-Schwefelsäure $= C_2H_2O, SO_3$, und ihre Salze enthalten nur 1 At. Basis.

Man erhält sie, indem man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in einen Ballon leitet, welcher sehr concentrirte Essigsäure enthält, wovon er ruhig und fast ohne Gasentwickelung absorbirt wird. Behandelt man dagegen die Essigsäure mit Nordhäuser Schwefelsäure in der Wärme, so entwickelt sich Kohlensäure, und oft auch schweflige Säure, und es scheint dabei eine Säure von abweichender Zusammensetzung zu entstehen. Das Product der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure wird mit Wasser vermischt, und die Flüssigkeit durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, und Filtriren von beigemengter Schwefelsäure befreit, worauf man das Barytsalz der Essigschwefelsäure krystallisiren lässt. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure, welche man bis zur völligen Ausscheidung der Baryterde zu seiner Auflösung hinzufügt, wird daraus die Säure abgeschieden. Um sie indess vollkommen rein darzustellen, sättigt man die so erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei- oder Silberoxyd, verdampft, und lässt das Blei- oder Silbersalz krystallisiren, worauf man dasselbe in wenig Wasser auflöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte wässerige Auflösung der Säure lässt man im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei, wenn sie eine syrupartige Consistenz angenommen hat, die Säure in farblosen durchsichtigen Prismen, oder als eine faserige seideglänzende Masse krystallisirt. Sie ist sehr zerfliefslich und besitzt einen stark sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure. Ihre verdünnte wässerige Lösung kann in einer verschlossenen Glasröhre mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt werden, ohne nachher freie Schwefelsäure zu enthalten, obschon sie dabei einen brenzlichen Geruch annimmt. Wird sie dagegen bei Luftzutritt in der Wärme abgedampft, so zersetzt sie sich und färbt sich braun. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen seideglänzenden Masse. Erhält man sie längere Zeit in einer Temperatur von 100°, so krystallisirt sie nicht mehr beim Erkalten. Bei 160° fängt sie an sich zu zersetzen, wobei sie wie Caramel riecht; bei 200° tritt vollständige Zersetzung und Verkohlung ein, indem eine saure Flüssigkeit abdestillirt. Die Krystalle der Säure scheinen aufser dem Hydratwasser noch 3 At. Krystallwasser zu enthalten, entsprechend der Formel $(C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2H_2O) + 3aq$. Im luftverdünnten Raume neben wasserfreier Phosphorsäure werden sie undurchsichtig und behalten dann nur noch 2 At. Krystallwasser. Die syrupförmige Säure soll, wenn sie zu krystallisiren beginnt, aus 1 At. Essigschwefelsäure-Hydrat und 4 At. Wasser bestehen. *Schn.*

Essigschwefelsaure Salze. Die meisten sind leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Weingeist, so dass sie dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt werden. Durch Erhitzen, wobei sie indess ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, werden sie mit Zurücklassung einer kohligen Masse zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure.

Essigschwefelsaurer Baryt, $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2BaO$. Dieses Salz erhält man durch Verdampfen der Auflösung als eine farblose krystallinische Salzkruste oder als blätteriges perlmutterglänzendes Pulver. Es enthält 3 At. Krystallwasser. Durch Erkalten einer

Digitized by Go

kochend gesättigten Auflösung bildet es schuppige Krystalle, die 2 At. Wasser enthalten, wovon sie im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure die Hälfte verlieren. Durch Erhitzen bis 250° verliert es den ganzen Wasser-Gehalt, und kann ohne Zersetzung bis 160° erhitzt werden. Das Salz, wenn es einmal in den starren Zustand übergegangen, ist sehr schwer und langsam in Wasser löslich.

Essigschwefelsaures Bleioxyd, $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2Pb + 2aq$. Bildet kleine durchsichtige, strahlenförmig vereinigte Prismen, oder zu warzenförmigen Massen vereinigte feine Krystallnadeln. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser, bei 200° fängt es an sich zu zersetzen.

Essigschwefelsaures Kali, $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2KO + 2aq$. Krystallisirbares Salz.

Essigschwefelsaures Silberoxyd, $C_4H_4O_2, 2SO_3 + 2AgO + 2aq$. Krystallisirt durch Erkalten seiner Auflösung in durchsichtigen, plattgedrückten zweiseitig zugespitzten Prismen, die zuweilen mit perlmutterglänzenden Blättchen gemengt sind. Im luftverdünnten Raume oder durch Trocknen bei 100° werden die Krystalle undurchsichtig und verlieren den Wasser-Gehalt. Am Lichte wird das Salz langsam geschwärzt. Seine wässerige Auflösung hat die Eigenschaft, beim Kochen mit Silberoxyd dieses aufzulösen und dadurch eine alkalische Reaction anzunehmen. Lässt man sie dann erkalten, so scheidet sich, neben dem krystallisirten Salze, ein schwarzes Pulver daraus ab.

Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd. Suspendirt man das essigschwefelsaure Silberoxyd als feines Pulver in Alkohol, und leitet trockenes Salzsäure-Gas hinein, so wird es unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt. Die von letzterem und dem unzersetzt gebliebenen Salz abfiltrirte Flüssigkeit giebt, wenn man sie im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure und kaustischem Kali verdunsten lässt, als Rückstand ein syrupförmiges saures Liquidum von gewürzhaft ätherartigem Geruch, dessen Auflösung in Wasser durch Silber- und Barytsalze nicht gefällt wird, und kohlensaure Salze leicht zersetzt. Nach der Analyse, deren Resultate indess nicht genau mit der Rechnung übereinstimmen, ist dasselbe Essigschwefelsäure, verbunden mit 1 At. Wasser und 1 At. Aethyloxyd, entsprechend der Formel $C_4H_4O_2, 2SO_3 + \begin{cases} C_4H_{10}O, \\ H_2O \end{cases}$, oder nach der Ansicht von Berzelius, saures formyloxyd-schwefelsaures Aethyloxyd $= C_2H_2O, SO_3, H_2O + C_2H_2O, SO_3, C_4H_{10}O$. Melsens nannte diese Verbindung Aetheressigschwefelsäure. Vermischt man sie mit Wasser und löst kohlensaures Silberoxyd bis zur Sättigung darin auf, so werden durch Abdampfen der Flüssigkeit im luftverdünnten Raume zuerst einige Krystalle von essigschwefelsaurem Silberoxyd abgeschieden. Lässt man nach Entfernung derselben die Flüssigkeit sich weiter bis zur Syrupdicke concentriren, so erstarrt sie zu einer warzenförmigen Krystallmasse, die beim Trocknen zu perlmutterglänzenden blätterigen Krystallen zerfällt. Diese Krystalle sind nach der Analyse (?) essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd $= C_4H_4O_2, 2SO_3 + \begin{cases} AgO \\ C_4H_{10}O. \end{cases}$ Sie sind zerfliefslich und werden von Wasser und von Weingeist leicht aufgelöst. Aus letzterem krystallisirt das Salz beim

Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. Durch Einwirkung des Lichts wird es allmälig geschwärzt. Erwärmen auf 100° bringt es zum Schmelzen, worauf es beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Durch längere Einwirkung dieser Temperatur wird es zersetzt, indem Aether-Dämpfe entweichen, und das Salz, ohne sich zu schwärzen, in eine bei dieser Temperatur starre Masse sich verwandelt, die durch stärkeres Erhitzen gänzlich zersetzt wird. *Schn.*

Essigspiritus s. Essiggeist.

Euchlorine. Dieser von H. Davy entdeckte, und wegen seiner tief gelben Farbe *Euchlorine* genannte gasförmige Körper wurde bereits S. 233 unter dem Namen Chloroxydul beschrieben. Es wurde daselbst auch angeführt, dass über seine chemische Zusammensetzung noch Zweifel bestehen, und dass er ein Gemenge von Chlor und einer Sauerstoffverbindung des Chlors zu seyn scheint. Neuere Versuche von Millon, deren Resultate hier mitgetheilt werden sollen, haben diese Vermuthung bestätigt, und die Natur dieses Körpers bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt.

Leitet man das aus chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelte Gas durch eine Reihe U-förmiger Röhren, von denen die erste auf 0°, die folgenden auf — 18° abgekühlt sind, so verdichtet sich in der ersten Röhre die mit übergehende Salzsäure, in den folgenden stärker abgekühlten Röhren condensirt sich dagegen nach Millon eine rothgelb gefärbte Flüssigkeit, während aus der Mündung der letzten Röhre reines Chlorgas entweicht. Das rothe Liquidum, von Millon Chlorochlorsäure genannt, siedet bei 32°, und verwandelt sich in ein gelbes Gas, welches sich erst bei 70° mit Explosion zersetzt. Mit einem Alkali in Berührung gebracht, zersetzt es sich langsam in Chlorsäure und chlorige Säure (Cl_2O_3), ebenso wie die Unterchlorsäure, welcher es auch in Geruch, Geschmack und sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Es ist aber von dieser dadurch bestimmt verschieden, dass es bei Einwirkung eines Alkali's auf 1 At. chlorigsaures Salz nicht 1, sondern 2 At. chlorsaures Salz giebt, und scheint hiernach eine besondere Verbindung zu seyn, die auf 3 Aeq. Chlor 13 Aeq. Sauerstoff enthält, und die man als eine Verbindung von 1 At. chloriger und 2 At. Chlorsäure, $Cl_2O_3 + 2\,Cl_2O_5$, betrachten kann. Sie kann dadurch entstehen, dass 1 At. Chlorsäure und 2 Aeq. Salzsäure sich gegenseitig zersetzen in Wasser, 2 Aeq. Chlor und 1 At. chloriger Säure, welche dann mit 2 At. Chlorsäure sich verbindet. Diese Entstehungsweise würde in einem gewissen Zusammenhange stehen mit der der Unterchlorsäure, insofern bei der Bildung derselben ebenfalls 3 At. Chlorsäure in Wechselwirkung treten, von denen eins sich in chlorige Säure verwandelt, die sich mit einem anderen Atom Chlorsäure verbindet, während die von dem ersteren abgegebenen 2 At. Sauerstoff, die bei Gegenwart von Salzsäure mit dem Wasserstoff derselben sich verbinden, in diesem Fall mit dem dritten At. Chlorsäure Ueberchlorsäure bilden (s. S. 200). Indess wird hierdurch nicht erklärt, warum Davy's Euchloringas schon bei so niedriger Temperatur sich zersetzte, und warum seine Zusammensetzung so constant und sein Chlorgehalt viel gröfser war, als er nach der angenommenen Zersetzungsweise seyn könnte, selbst wenn alles freie Chlor mit dem Gas gemengt bliebe. Vielleicht liegt die Ursache

dieser Widersprüche zum Theil darin, dass Davy's Euchloringas salzsaures Gas enthielt, dessen Wasserstoff schon bei geringer Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff der Chlorverbindung Wasser bildete, wodurch sowohl das Gas leichter zersetzbar wurde, als auch der Chlorgehalt im Verhältniss zum Sauerstoffgehalt in dem nach der Zersetzung bleibenden gasförmigen Rückstande gröfser war, als in dem Gas vor der Zersetzung.

Millon hat auch über die chlorige Säure und andere Sauerstoff-Verbindungen des Chlors eine Untersuchung angestellt, deren Resultate als Nachtrag zu dem Artikel chlorige Säure: S. 199 im Supplementhefte in dem Art. Chlor-Säuren angegeben werden sollen. *Schn.*

Euchroit. Ein Mineral, welches, nach Turner's Analyse, aus 47,85 Kupferoxyd, 33,02 Arseniksäure und 18,80 Wasser besteht. Berzelius leitet aus dieser Zusammensetzung die Formel $4\,CuO.As_2O_5 + 8\,H_2O$ ab; v. Kobell hält es dagegen für wahrscheinlicher, dass anstatt 8 At. Wasser nur 7 vorhanden seyen, weil alsdann das Resultat der Berechnung mit dem der Beobachtung besser übereinstimmt. Die Krystallform des Euchroits ist rhombisch. Härte: zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gewicht 3,3 — 3,4. Farbe: smaragdgrün. Strich: licht apfelgrün. Glasglanz. Mehr oder weniger durchsichtig. — Der Euchroit ist bisher nur im Glimmerschiefer von Libethen in Ungarn gefunden worden. *Th. S.*

Euchron s. Euchronsäure.

Euchronsäure, Product der Metamorphose des mellithsauren Ammoniumoxyds durch Wärme. Der Name abgeleitet von εὔχροος, von schöner Farbe, in Bezug auf ihre charakteristische Reaction. Von Wr. entdeckt [1]).

Formel der verwitterten Säure: $C_{12}H_2N_2O_7 + aq$. Zusammensetzung der im nicht erhitzten Silbersalz enthaltenen (Wr.):

Kohlenstoff	50,33
Wasserstoff . . .	0,69
Stickstoff	9,88
Sauerstoff	39,10
	100,00

Atomgewicht = 1790,96.

Um die Euchronsäure darzustellen, erhitzt man fein geriebenes, verwittertes mellithsaures (honigsteinsaures) Ammoniumoxyd, dünn ausgebreitet auf einer Porzellanschale, in einem Oelbade mehrere Stunden lang und unter öfterem Umrühren in einer Temperatur höchstens zwischen 150° und 160°, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Wird diese Temperatur überschritten, so entstehen secundäre Zersetzungsproducte und wenig Euchronsäure; erhitzt man darunter, so bleibt viel Salz unverändert. Nach beendigter Zersetzung ist es in ein blassgelbes Pulver verwandelt, welches ein Gemenge ist von einem in Wasser unlöslichen, stickstoffhaltigen Körper, dem Paramid, und von euchronsaurem Ammoniak, welches letztere mit Wasser ausgezogen werden kann. Man rührt die Masse mit Wasser an, digerirt sie damit längere Zeit bei 30 — 40°, bringt sie auf ein Filtrum, lässt

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. S. 263.

die Lösung ablaufen und wäscht dann das Paramid mit Hülfe der Waschflasche so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das euchronsaure Ammoniak in Gestalt einer weifsen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt. Man löst es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung noch heifs mit Salzsäure oder Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich die Euchronsäure in Gestalt eines weifsen Krystallpulvers ab, und nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heifsem Wasser.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoben vierseitigen Prismen, die häufig eigenthümlich zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie *Cremor tartari*. In der Wärme verlieren die Krystalle 10,49 Proc. oder 2 At. Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Zuweilen erhält man sie in gelblichen und gröfseren Krystallen; aber dann enthält sie Ammoniak. Die verwitterte Säure lässt sich ohne Veränderung bis wenigstens 280° erhitzen. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich Cyanammonium und ein tiefgrünes, bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedehitze nur sehr langsam verändert; indessen findet man in der Mutterlauge, woraus sie krystallisirt ist, stets eine kleine Menge eines Ammoniaksalzes. Erhitzt man aber Euchronsäure mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu 200°, so verwandelt sie sich, unter Assimilation der Elemente von Wasser, vollständig in saures mellithsaures Ammoniumoxyd. 1 At. Euchronsäure bildet mit 4 At. Wasser 1 Aeq. Ammoniumoxyd und 3 At. Mellithsäure. — Von Salzsäure oder Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung.

Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten der Euchronsäure zu Zink. Sie wird dadurch in einen tiefblauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt, und zwar ohne Wasserstoffgas-Entwickelung. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Lösung stellt. In diesem Falle wird er nach und nach so intensiv blau, dass er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine in's Rothe, wie Indigo. Durch Eintauchen des Zinks in verdünnte Salzsäure löst er sich ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet er eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weifs und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Was dieser Körper eigentlich ist, konnte wegen der Seltenheit des Materials bis jetzt nicht ausgemittelt werden. Nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten beim Erhitzen zu schliefsen, ist er entweder eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals der Euchronsäure, oder er ist, wie der farblose Indigo, eine neu gebildete Wasserstoffverbindung. Er hat den Namen Euchron erhalten. In Ammo-

niak, sowie in kaustischem Kali, löst er sich mit der prachtvollsten und intensivsten Purpurfarbe auf. Aber in dieser Auflösung ist er in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder auszugiefsen, um sie vollkommen farblos zu machen. In Verbindung mit Eisen entsteht das Euchron, wenn man eine Lösung von Euchronsäure mit aufgelöstem Eisenchlorür vermischt und dann ein Alkali hinzufügt. Es entsteht dann ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grofser Schönheit der Farbe, der aber an der Luft, z. B. beim Abfiltriren, sehr rasch die Farbe des Eisenoxydhydrats annimmt. Auch durch den galvanischen Strom entsteht das Euchron am negativen Pol in der Auflösung von Euchronsäure in einem Alkali.

Ueber die Zusammensetzung der Euchronsäure herrschen noch einige Zweifel, die erst durch weitere Untersuchung ihrer Salze beseitigt werden können. Es hat nämlich den Anschein, als ob durch ihre Vereinigung mit Silberoxyd ihr ganzer Wasserstoffgehalt in Form von Wasser ausgeschieden werden könne, und dass an dessen Stelle 2 Atome Silberoxyd träten, demzufolge also die wasserfreie Säure $= C_{12}N_2O_6$, die verwitterte $= 2aq. + C_{12}N_2O_6$ wäre. Sie könnte dann als eine gepaarte Mellithsäure betrachtet werden $= 2C_4O_3 + C_4N_2$, bestehend nämlich aus 2 At. Mellithsäure, vereinigt mit einem aus 4 At. Kohlenstoff und 1 Aequiv. Stickstoff bestehenden Körper, was auch erklären würde, warum sie, wie es scheint, stets 2 At. Basis aufnimmt. *Wr.*

Euchronsaure Salze. Sie sind noch wenig untersucht. Sie scheinen meistens gelb zu seyn und 2 At. Basis zu enthalten. Bei Ueberschuss von stärkeren Basen gehen sie leicht in mellithsaure Salze über, unter Entwickelung von Ammoniak.

Euchronsaures Ammoniak, saures, siehe oben S. 1048.

Euchronsaure Baryterde, $2BaO.B_{12}N_2H_2O_7 + 2aq.$ Die Säure fällt nicht Chlorbarium. Aber bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak bildet sich das Barytsalz als ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Die 2 At. Krystallwasser betragen 5,7 Proc.

Euchronsaures Bleioxyd, $PbO.C_{12}H_2N_2O_7 + 4aq.$ Wird eine siedendheifse Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so scheidet sich das euchronsaure Blei beim Erkalten in mikroskopisch gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Erhält man die Flüssigkeit, so lange es noch gelöst ist, noch länger im Sieden, so entsteht ein schwerer weifser Niederschlag, der mellithsaures Bleioxyd ist. Die 4 At. Krystallwasser, die bei 150° fortgehen, betragen 12,3 Proc.

Euchronsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{12}H_2N_2O_7$, ist ein blass schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf. Dieses Salz löst sich nicht in Ammoniak auf; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, dass beim Filtriren der gröfste Theil durch das Papier geht. Durch Salzsäure wird das Salz leicht zersetzt, ohne Veränderung der Euchronsäure. Beim Erhitzen zersetzt es sich ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwickelung eines mit bläulicher Flamme brennen-

den Gases, das anfangs aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Nahe bei 200°, seinem Zersetzungspunkte, schieden sich daraus 2,38 Proc. oder 1 At. Wasser ab.

Wr.

Eudialyt. Die richtige Zusammensetzung dieses zu den Silicaten gehörigen Minerals ist erst durch Pfaff's und besonders durch Stromeyer's Untersuchungen ermittelt worden. Trommsdorf, der den Eudialyt zuerst untersuchte, glaubte darin eine Zirkonart zu erkennen, indem er einen Gehalt von Zirkonerde in demselben nachwies. Gruner lieferte darauf eine vollständige Analyse des Minerals, durch welche jener Zirkonerdegehalt bestätigt wurde. Das numerische Resultat dieser Analyse ist jedoch, durch irgend einen Umstand, stark von der Wahrheit abweichend gemacht worden, wenigstens stimmt das Resultat von Gruner's Analyse durchaus nicht mit den Resultaten der Analysen Pfaff's und Stromeyer's überein. Letzterer bestimmte die Zusammensetzung des Eudialyts zu: 52,48 Kieselerde, 13,92 Natron, 10,90 Zirkonerde, 10,14 Kalkerde, 6,86 Eisenoxyd, 2,57 Manganoxyd, 1,03 Salzsäure und 1,80 Wasser. Hieraus leitet Berzelius die Formel: $Zr_2O_3, Fe_2O_3 . SiO_3 + 3CaO, 3NaO . 2SiO_3$ verbunden mit einer gewissen Menge $NaCl_2$, für den Eudialyt ab. Das fein gepulverte Mineral wird durch Salzsäure, unter Gelatinirung, zerlegt. Die Vermuthung Pfaff's, dass die hierbei abgeschiedene Kieselerde einen ihr zwar ähnlichen, aber doch in gewissen Eigenschaften von ihr abweichenden Körper enthielt, welchen er Tantalin nannte, hat sich nicht bestätigt. — Die Hauptform des Eudialyts ist ein spitzes Rhomboëder. Härte: zwischen Apatit und Feldspath. *Spec. Gewicht* 2,85. Farbe: dunkel pfirsichblüthroth in's Bräunlichrothe. Glasglanz. Schwach durchsichtig bis undurchsichtig. Fundort: auf Grönland, im Gneuse. — Ein dem Eudialyt verwandtes Mineral ist der Wöhlerit (s. d.), welcher besonders durch einen wesentlichen Gehalt an Tantalsäure vor jenem charakterisirt ist, sich aber auch aufserdem noch durch andere stöchiometrische Verhältnisse der übrigen Bestandtheile unterscheidet. Es liefse sich übrigens vermuthen, dass der Eudialyt ebenfalls Tantalsäure, wenn auch nur in unwesentlicher Menge, enthalte; durch Stromeyer's Untersuchung wird diese Vermuthung nicht abgewiesen. Vielleicht ist Pfaff's Tantalin eine Mischung von Kieselerde und Tantalsäure.

Th. S.

Eudiometer, Eudiometrie. Die ersten quantitativen Bestimmungen des Sauerstoffgehalts der atmosphärischen Luft, deren eine grofse Zahl kurz nach der Entdeckung des Sauerstoffs von Fontana und Landriani, und später von Scheele, Gay-Lussac und Anderen ausgeführt wurde, gaben so variirende Resultate, dass man damals die gesunde und ungesunde Beschaffenheit der Luft von ihrem bald gröfseren, bald geringeren Sauerstoffgehalte herzuleiten zu müssen glaubte. Aus diesem Grunde nannte Landriani das Instrument, womit er die Luft auf ihren Sauerstoffgehalt prüfte, Eudiometer, Luftgütemesser — von *εὔδιος*, gut, heiter (von der Luft gebräuchlich) und *μετρεῖν*, messen. — Sein Eudiometer bestand in einer graduirten Glasglocke, worin er nach Priestley's Vorschlage ein gemessenes Luftvolumen mit einem gleichfalls bekannten Volumen Stickoxydgas über Wasser vermischte; $^1/_4$ der erfolgten Volumverminderung wurde als Sauerstoff berechnet.

Seitdem man durch Anwendung besserer Methoden die constante Zusammensetzung der Luft für erwiesen hält, hat das Eudiometer seine ursprüngliche Bedeutung verloren. Uebrigens ist jenes Instrument beibehalten und zur Trennung und Bestimmung von Gasen überhaupt vielfach benutzt, so dass man gegenwärtig unter Eudiometrie im weiteren Sinne das Verfahren versteht, gemengte Gase zu trennen, und dem Volumen nach quantitativ zu bestimmen.

Obgleich die Eudiometrie in diesem Sinne einen sehr wichtigen Theil der analytischen Chemie ausmacht, so hat sie im Vergleich mit den übrigen Zweigen derselben doch nur eine sehr beschränkte Anwendung und geringes Vertrauen gefunden, offenbar weil die meisten Versuche an den grofsen Schwierigkeiten, welche die physikalische Beschaffenheit der Gase einer genauen Messung derselben und überhaupt jeder Manipulation mit ihnen entgegensetzt, gescheitert sind.

Erst seit Bunsen's meisterhaften Untersuchungen über die Zusammensetzung verschiedener Hohofengase[1]) nimmt die Eudiometrie den ihr gebührenden Rang ein.

Bunsen hat die Gasanalyse durch ebenso sinnreiche als einfache Mittel von einer Menge vorher kaum geahnter Fehlerquellen befreit, und sie mit so vielen neuen, ingeniösen Methoden bereichert, dass sie hinsichtlich der Genauigkeit und Zuverlässigkeit ihrer Resultate keiner der übrigen analytischen Methoden, selbst nicht der organischen Analyse, mehr nachsteht, die meisten aber darin übertrifft. Wir werden uns daher auf eine kurze summarische Zusammenstellung der wichtigeren älteren Methoden, von denen die meisten gegenwärtig höchstens noch ein historisches Interesse haben, beschränken, um Bunsen's Verfahren, die atmosphärische Luft sowohl wie andere gemengte Gase zu analysiren, desto ausführlicher zu beschreiben.

Die älteren eudiometrischen Methoden unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedenen Sauerstoff absorbirenden Mittel, wovon das Salpetergaseudiometer, ferner das Schwefelkalium-, Phosphor- und Wasserstoffeudiometer und andere ihre Namen entlehnten.

Die Unzuverlässigkeit des ursprünglichen Salpetergaseudiometers, welches, wie bereits erwähnt ist, sehr abweichende Resultate giebt, findet in der Beobachtung eine Erklärung, dass Sauerstoff und Stickoxyd sich unter Umständen bald zu salpetriger Säure, bald zu Untersalpetersäure, bald sogar zu Salpetersäure mit einander vereinigen, so dass der Sauerstoffgehalt des verschwundenen Gasvolumens von $1/3$ bis zu $3/7$ variiren kann.

Scheele bediente sich mit besserem Erfolge einer kalten Lösung von Schwefelkalium, oder des in Wasser suspendirten frisch gefällten Eisenoxydulhydrats, später auch einer feuchten Mischung von Eisenfeile und Schwefel, womit er ein gemessenes Luftvolumen so lange schüttelte, bis keine weitere Volumverminderung bemerkbar war. Aber jene Vorschriften nebst vielen anderen sind, obwohl (gröfstentheils) dem Princip nach richtig, doch unpraktisch und für solche Bestimmungen, bei denen es sich um Zehntel-Procente handelt, schon deshalb unbrauchbar, weil die Versuche über Wasser ausgeführt werden, einer Flüssigkeit, welche

---

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. XLVI. p. 193; L. p. 81 u. 637. — Bunsen and Playfair, on the Gases evolved from Iron Furnaces; Report of the Brittish Association for the Advancement of science for 1845.

selbst atmosphärische Luft auflöst, abgesehen davon, dass eine genaue Ablesung eines Gasvolumens oberhalb einer wässerigen Flüssigkeit wegen der Adhäsion des Wassers am Glase unmöglich ist.

Berthollet's Verfahren, den Sauerstoff durch Phosphor absorbiren zu lassen, gewährt schon eine gröfsere Genauigkeit, weil der Versuch über Quecksilber vorgenommen werden kann, allein auch dann erst, wenn man die phosphorigsauren Dämpfe, deren Tension nicht genau in Rechnung zu bringen ist, durch geeignete Absorptionsmittel entfernt.

Von allen Methoden, den Sauerstoff in der Luft zu bestimmen, gebührt dem Volta'schen Eudiometer entschieden der Vorzug. Zwar lassen die früher damit ausgeführten Bestimmungen noch Vieles zu wünschen übrig, allein die Fehlerquellen, womit Volta's Verfahren behaftet ist, sind der Art, dass sie sich durch geeignete Behandlung des Instruments und durch Beobachtung einiger weniger Vorsichtsmafsregeln vollständig beseitigen lassen. Wir werden weiter unten sehen, dass jene Methode nach der Vervollkommnung, welche sie durch Bunsen erhalten hat, den Sauerstoffgehalt der Luft mit noch gröfserer Genauigkeit angiebt, als es durch die bekannten von Dumas und Boussingault angestellten Versuche geschehen ist.

Das ursprügliche Volta'sche Eudiometer besteht aus einer 10 bis 12 Zoll langen Glocke von sehr dickem Glase mit höchstens ½ Zoll innerem Durchmesser. Am oberen verschlossenen Ende sind zwei starke Platindrähte in einander gegenüberstehenden Oeffnungen eingekittet, so dass sie sich inwendig bis auf 1 Linie nähern. Die Röhre selbst ist der Länge nach mit einer auf das Glas getragenen Graduirung versehen.

Nachdem man sie mit Quecksilber gefüllt und darauf in der Wanne umgekehrt hat, lässt man ein unbestimmtes Volumen der zu untersuchenden Luft eintreten, dessen Gröfse man nachher an der auf dem Glase befindlichen Theilung abliest. Jenem Volumen wird eine gleichfalls unbestimmte Menge reines Wasserstoffgas, aber mehr als zur Verbrennung des Sauerstoffs erforderlich ist, hinzugefügt, und die explosive Mischung, nachdem ihr Volumen wiederum genau gemessen ist, vermittelst der eingekitteten Platindrähte durch den elektischen Funken einer Leydener Flasche entzündet. Das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas von dem vorhergehenden abgezogen, giebt das verschwundene Volumen, wovon der Sauerstoff ein Drittheil ausmacht. Um zu verhindern, dass die Gase, welche sich im Momente der Entzündung durch die dabei frei werdende Wärme plötzlich stark ausdehnen, aus dem unteren offenen Ende des Eudiometers herausgeschleudert werden, senkt man dasselbe so tief wie möglich in die Quecksilberwanne ein, welche zu diesem Zwecke gewöhnlich eine besondere Vertiefung hat, so dass das Gas durch mehrere Zoll äufseren Quecksilberdruck comprimirt ist. Die Ablesung der Volumina geschieht bei diesem Verfahren wie bei allen früheren Methoden erst dann, wenn man durch Senkung des Eudiometers die innere und äufsere Flüssigkeit ins Niveau gebracht hat. Natürlich sind aufserdem für Temperatur und Barometerstand die nöthigen Correctionen zu machen.

Anstatt die Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken zu entzünden, benutzt Döbereiner die Eigenschaft des fein zertheilten Platins, die Vereinigung zu bewirken, indem er eine zu Kugeln geformte und dann geglühte Mischung von Platinschwamm und Thon an einem Clavierdraht unter Quecksilber in die Gase einführt.

Durch Beimischung einer hinreichenden Menge Thon kann die entzündende Kraft des Platins vernichtet werden, ohne dass es seine Fähigkeit verliert, jene Gase zu condensiren. Mit Hülfe solcher Kugeln, welche, im Verhältniss als die Menge des zu absorbirenden Sauerstoffs geringer ist, reicher an Platinschwamm seyn müssen, soll sich nach Turner noch $^1/_{100}$ Wasserstoff oder Sauerstoff in einem Gasgemenge nachweisen lassen. Seine eigenen Bestimmungen geben den Sauerstoff der Luft von 20,3 Proc. bis zu 21,7 Proc. variirend an.

Dass jene sehr bedeutenden Differenzen nicht von blofsen Beobachtungsfehlern herrühren, sondern dass obiges Verfahren nothwendig falsche Rssultate geben muss, wird sehr begreiflich, sobald man die bekannte Eigenschaft aller porösen Körper, namentlich des fein zertheilten Platins, Gase in ihren Poren zu condensiren, in Erwägung zieht.

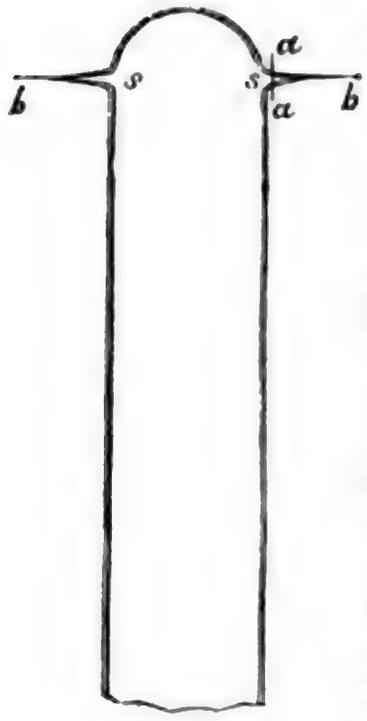
Wenn eine poröse Platin-Thonkugel, nachdem sie sich mit Luft gesättigt hat, in ein überschüssigen Wasserstoff enthaltendes Knallgasgemenge eingeführt wird, so condensirt nicht allein der ursprüglich in diesem enthaltene Sauerstoff ein Aequivalent Wasserstoff, sondern es muss von letzterem noch so viel mehr verschwinden, als der mit der Kugel hinzugebrachte Sauerstoff zur Verbrennung bedarf. Der Sauerstoffgehalt wird daher zu grofs gefunden. Der Fehler verdoppelt sich aber, weil von den nach vollendeter Absorption übrig bleibenden Gasen (Stickstoff und Wasserstoff) eine ihrer Absorbirbarkeit entsprechende Menge für den verschwundenen Sauerstoff von der porösen Kugel aufgenommen, und mit ihr dem noch zu messenden Volumen entzogen wird.

Bunsen's Verbesserungen der eudiometrischen Analyse bestehen weniger in der Erfindung neuer Instrumente, als in der Beseitigung der zahllosen Fehlerquellen, womit Volta's Verfahren früher behaftet war, sowie in der Einführung neuer sinnreicher Methoden zur Trennung und Bestimmung nicht allein des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure (auf welche sich die Eudiometrie bisher fast ausschliefslich beschränkte), sondern beinahe aller permanenten Gase, welche sich über Quecksilber auffangen lassen. Sein Eudiometer, Fig. 88., ist eine 600 bis 700 Millimeter lange Glasröhre von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser gegen 19 Mm. beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht $1^1/_2$ Mm. Am oberen zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 3 Mm. einander nähern. Da die Brauchbarkeit jenes Apparates sehr davon abhängt, wie die Platindrähte in dem Glase befestigt sind, so muss auf diese Operation ganz besondere Sorgfalt verwandt werden.

Fig. 88.

Das Einschmelzen geschieht auf folgende Weise. Nachdem die Röhre am Ende rund geblasen und an dieser Stelle gehörig verdickt ist, erhitzt man den noch heifsen Kopf, Fig. 89., mit einer recht spitzen Flamme der Glasbläserlampe an der Stelle *s*, und zieht das erweichte Glas mit einem angelötheten Platindrahte zu einem feinen hohlen Kegel *s b* aus; die nämliche Opera-

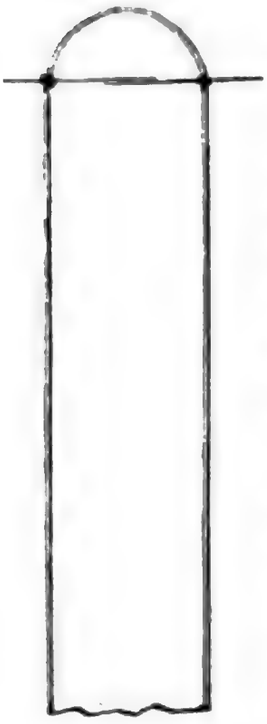
Fig. 89.



tion wird an der andern Seite wiederholt. Man schneidet darauf die ausgezogenen Enden mit einer scharfen Feile dicht über der noch heifsen Wandung bei *a a* ab, glättet durch behutsames Feilen die noch kantigen Schnittflächen, und engt beide Oeffnungen in der Flamme so weit ein, bis sie ungefähr den Durchmesser der einzuschmelzenden Drähte erhalten haben. Zwei Platindrähte von der Dicke eines starken Pferdehaares werden dann mit einer Zange nach einander in die Oeffnungen eingeführt und durch eine recht heifse Flamme sehr innig mit dem Glase zusammengeschmolzen, wobei man die Röhre fortwährend in drehender Bewegung erhält, und das zusammenfallende Glas durch Einblasen mit dem Munde in das offene Ende der Röhre von Zeit zu Zeit wieder erweitert. Bei gut ausgeführter Operation ist es kaum nöthig, die Röhre langsam sich abkühlen zu lassen; wenn sie beim Erkalten an den gelötheten Stellen springt, so ist dies immer ein Beweis, dass die Platindrähte mit dem Glase nicht vollkommen zusammengelöthet waren.

Nachdem das Glasrohr völlig erkaltet ist, werden die beiden inneren Drahtenden, Fig. 90, mit einem runden hölzernen Stabe gegen die Wand des Eudiometers gedrückt; die nach aufsen stehenden Enden kann man zu kleinen Oesen umbiegen, wie Fig. 88 zeigt.

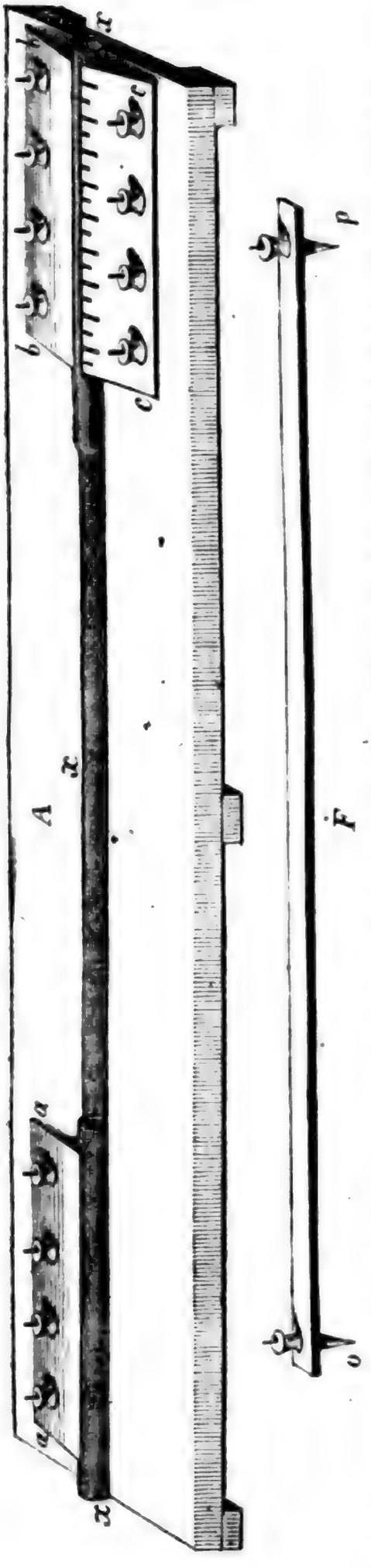
Fig. 90.



Bunsen's Eudiometer unterscheidet sich dadurch von den ehedem gebräuchlichen, dass die darauf befindliche Theilung eine willkürliche, von der Capacität der Röhre an und für sich unabhängige ist. Eine Graduirung, deren Theilstriche die Capacität einer Röhre unmittelbar ausdrücken sollen, ist nicht allein schwieriger ausführbar, sondern giebt auch den cubischen Inhalt bei weitem nicht so genau an, als wenn man das Eudiometer mit irgend einem Längenmaafs,, z. B. mit einer Millimeterscala, versieht und nachher den Werth der einzelnen Theilstriche in Bezug auf den Rauminhalt der Röhre durch Calibrirung feststellt.

Zu jenem Zwecke hat Bunsen einen besonderen Theilungsapparat construirt, Fig. 91, Er besteht aus einem 2,5 Meter langen und 3 Decimeter breiten starken hölzernen Brette *A*, in dessen Mitte sich der ganzen Länge nach eine ovale Vertiefnng *x x x* befindet, welche den Maafsstab und die zu theilende Glasröhre aufnimmt. Als Maafsstab dient eine etwa 600 Mm. lange Röhre von hartem Glase, worin die Millimeter mit Flusssäure tief genug eingeätzt sind, um eine scharfe Stahlspitze in sich aufzunehmen. Er wird an dem einen Ende des Brettes durch Aufschrauben der Messingplatte *a a* in dem Einschnitte *x x x* befestigt. Die zu theilende Glasröhre liegt am anderen Ende unter ähnlichen Messingplatten *b b* und *c c*, welche etwa 5 Mm. weit von einander abstehen. Sie ist zuvor mit einer dünnen Schicht von Wachs, dem

Fig. 91.



man zur Verminderung seiner Sprödigkeit wenige Tropfen Terpenthinöl zugesetzt hat, gleichförmig überzogen.

Um die Eintheilung des Maafsstabes darauf zu übertragen, bedient man sich des Stangencirkels *F*, eines unbiegsamen starken Holzstabes von 1,5 Meter Länge, an dessen Enden zwei in feine Spitzen auslaufende Stahlnägel *o* und *p* durch Schrauben befestigt sind. Während die Spitze *o* in der Vertiefung eines der in den Maafsstab eingeätzten Millimeter ruht, durchschneidet man mit der Spitze *p* durch gelinden Druck der Hand die dünne Wachsschicht des zwischen den Messingplatten *bb* und *cc* blofs liegenden Theils der Röhre, und wiederholt dies, den Stangencirkel von Millimeter zu Millimeter fortrückend, bis sie ihrer ganzen Länge nach getheilt ist. Dazu bedarf es kaum des Gesichts, denn die Hand, welche das Ende *o* führt, empfindet deutlich genug, wenn die Spitze in einen Theilstrich einfällt.

Die einander gegenüberstehenden parallel laufenden Kanten der Platten *bb* und *cc* bewirken, dass die Theilstriche in gerader Linie unter einander stehen und gleiche Länge erhalten. Weil aber die Ablesung eines Gasvolumens an der Eudiometerscala sehr erleichtert wird, wenn einzelne Millimeter sich durch ihre Länge von den übrigen Theilstrichen unterscheiden, so hat die Platte *cc* in der Entfernung von je fünf Millimetern abwechselnd gröfsere und kleinere Einschnitte, in welche die schneidende Spitze *p* jedesmal beim fünften und zehnten Theilstrich einfallen muss.

Aufserdem ist auf der unteren Seite jeder Platte in geringer Entfernung von ihren Kanten ein schmaler Metallstreifen festgelöthet, welcher dadurch, dass er beim Festschrauben der Glasröhre sich selbst gegen dieselbe andrückt, die Berührung und Verletzung des Wachsüberzugs in unmittelbarer Nähe der Theilstriche verhindert, wo die Ausbesserung nicht ohne Gefahr für letztere würde vorgenommen werden können.

Nach vollendeter Theilung werden von oben an neben die Centimeter die zugehörigen Zahlen in den Wachsüberzug eingeschrieben, und dann alle Stellen, wo

das Glas ungehöriger Weise blofs liegt, sorgfältig mit geschmolzenem Wachse bedeckt.

Die Aetzung mit Flusssäure wird über einem aus einer Bleiplatte geformten Troge vorgenommen, worin man einen dünnen Brei von feingepulvertem Flussspath und Schwefelsäure der ganzen Länge nach erhitzt, bis überall eine gleichmäfsige Entwickelung weifser Flusssäuredämpfe stattfindet. Das zu ätzende Glasrohr wird alsdann auf zwei seine Enden unterstützende Korkscheiben der Länge nach über den Trog gelegt, so dass die nach unten gekehrten Theilstriche und Zahlen unmittelbar von den aufsteigenden Dämpfen getroffen werden. Je nachdem man eine schwächere oder tiefere Aetzung beabsichtigt, lässt man das Eudiometer kürzere oder längere Zeit liegen. Gewöhnlich reichen dazu 15 bis 20 Minuten hin.

Die Röhre wird nachher sorgfältig mit Wasser abgespült, der Wachsüberzug über Kohlenfeuer geschmolzen und mit einem warmen Tuche abgerieben.

Das obige Verfahren setzt jeden Chemiker in den Stand, sich in der kürzesten Zeit und ohne erheblichen Kostenaufwand ein Eudiometer selbst zu verfertigen, welches kaum schöner und vollkommner aus der Werkstatt des Mechanikers hervorgehen kann.

Um die Theilung des Eudiometers mit dem Rauminhalt desselben vergleichbar zu machen, bedarf es einer exacten Calibrirung. Die Röhre wird, nachdem sie auf das Sorgfältigste gereinigt ist, verkehrt in einen Halter (s. Halter) eingespannt, so dass das offene Ende nach oben gekehrt ist, und durch Visiren nach zwei in einiger Entfernung aufgehängten Lothen, deren Richtungen sich in der verticalen Linie des Eudiometers kreuzen, so lange gerichtet, bis sie eine vollkommen senkrechte Stellung erhalten hat. Sie muss dabei zwischen dem Beobachter und einem hellen Fenster stehen, und ihre Theilstriche, welche, um sie recht sichtbar zu machen, mit etwas Zinnober eingerieben sind, dem Auge zukehren. Man giefst alsdann genau abgemessene gleiche Quecksilbervolumina nach einander in das offene Ende ein, und liest darauf die Höhe der Quecksilbersäule jedesmal an der Millimeterscala sorgfältig ab.

Die Zahlen L, L', L'' etc., welche man auf diese Weise erhält, gewähren insofern für die Vergleichung der Scala mit dem Rauminhalt der Röhre genügende Anhaltspunkte, als die Differenzen $L' - L$, $L'' - L'$, $L''' - L''$ etc. gleichen Capacitäten entsprechen. Setzt man nun in einer Tabelle, deren erste Columne sämmtliche Millimeter des Eudiometers aufgezeichnet enthält, und deren zweite Columne den auf den cubischen Inhalt reducirten Werth derselben angeben soll, die Zahl $L = A$, so ist offenbar $L' = 2A$, $L'' = 3A$ etc. Für jedes einzelne dazwischen liegende Millimeter ergiebt sich aber der Werth, sobald man die als Einheit zu Grunde gelegte Zahl A durch die Differenzen $L' - L$ oder $L'' - L'$ dividirt und den Coëfficienten der vorhergehenden Zahl hinzuaddirt. So erhält man, vorausgesetzt, dass L, L', L'' ganze Zahlen vorstellen, folgende Tabelle:

$$
\begin{array}{ll}
L \;.\;.\;.\;.\;. & A \\
L+1 \;.\;. & A+\dfrac{A}{L'-L} \\
L+2 \;.\;. & A+2\dfrac{A}{L'-L} \\
L+3 \;.\;. & A+3\dfrac{A}{L'-L} \\
L' \;.\;.\;.\;. & 2A \\
L'+1 \;.\;. & 2A+\dfrac{A}{L''-L'} \\
L'+2 \;.\;. & 2A+2\dfrac{A}{L''-L'} \\
\text{etc.} & \text{etc.}
\end{array}
$$

Bei obiger Berechnung wird angenommen, dass die Röhre in den kleinen Abständen zwischen L' und L u. s. w. gleiche Weite habe. Obgleich diese Voraussetzung niemals genau eintrifft, so kann der Fehler doch als verschwindend klein angesehen werden, sobald das Eudiometer ein nur einigermaſsen gleichförmiges Caliber besitzt, und jene Punkte nicht zu weit von einander entfernt liegen. Das Gefäſs, dessen man sich zum Abmessen des Quecksilbers bedient, darf daher nicht gar zu groſs seyn, sondern eben nur so viel Quecksilber fassen, als den Raum zwischen je zehn Theilstrichen des Eudiometers ausfüllt.

Die bei der Berechnung der Tabelle als Einheit zu Grunde gelegte Gröſse A kann jede beliebige Zahl seyn; am liebsten wählt man dazu das Mittel aller Differenzen $L'-L$, $L''-L'$ etc. Diese Wahl gewährt den Vortheil, dass die Zahlen der ersten und zweiten Columne nicht zu sehr von einander abweichen und deshalb ohne erheblichen Fehler gleiche Bruchtheile von beiden Seiten abgezogen oder hinzuaddirt werden können.

Gesetzt, man habe durch die Calibrirung folgende Zahlen erhalten:

11,5	22,1	32,8	43,4	54,2

und man setze: 11,5 = 10,7 (die mittlere Differenz), so entsprechen: den Zahlen:

11,5	22,1	32,8	43,4	54,2

die Capacitäten:

10,7	21,4	32,1	42,8	53,5
	(2 × 10,7)	(3 × 10,7)	(4 × 10,7)	(5 × 10,7)

Da aber die erste Columne der Tabelle nur ganze Zahlen enthält, so werden durch Subtraction gleicher Bruchtheile auf beiden Seiten geradezu die Millimeter:

11	22	33	43	54

den Capacitäten:

10,2	21,3	32,3	42,4	53,3

gleichgesetzt.

Um für die zwischen 11 und 22 liegenden einzelnen Millimeter die correspondirenden Werthe zu finden, bedarf es hier nur einer Interpolation. Auf diese Weise ist folgende Tabelle entworfen:

Digitized by Google

Mm.		Mm.		Mm.		Mm.	
10	9,2	22	21,3	34	33,3	46	45,4
11	10,2	23	22,3	35	34,3	47	46,4
12	11,2	24	23,3	36	35,3	48	47,4
13	12,2	25	24,3	37	36,3	49	48,4
14	13,2	26	25,3	38	37,3	50	49,3
15	14,2	27	26,3	39	38,3	51	50,3
16	15,2	28	27,3	40	39,4	52	51,3
17	16,3	29	28,3	41	40,4	53	52,3
18	17,3	30	29,3	42	41,4	54	53,3
19	18,3	31	30,3	43	42,4	etc.	
20	19,3	32	31,3	44	43,4		
21	20,3	33	32,3	45	44,4		

Zum Abmessen der Quecksilbervolumina beim Calibriren bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchens von angemessener Capacität, dessen offenes sorgfältig abgeschliffenes Ende mit einer matten Glasplatte gut verschlossen werden kann. Es wird durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin zurückbleiben, zum Ueberfliefsen gefüllt, und darauf das Uebermaafs durch Auflegen und Andrücken der Glasplatte entfernt. Dabei ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Metalls während des Calibrirens sich möglichst gleich bleibt; es ist daher rathsam, das Röhrchen, anstatt es beim Füllen und Ausgiefsen mit der Hand zu fassen, in einen kleinen Halter einzuspannen, und überhaupt die Hände so wenig wie möglich mit dem Quecksilber in Berührung zu bringen.

Die kleinen Luftblasen, welche nach dem Eingiefsen der abgemessenen Volumina im Eudiometer zwischen der Glaswand und dem Quecksilber haften bleiben, werden vor jeder Ablesung durch Berührung mit einem blanken Eisendraht sorgfältig abgelöst.

Die Genauigkeit der eudiometrischen Messungen ist an die Bedingung geknüpft, dass das Auge des Beobachters sich in vollkommen horizontaler Ebene mit der Oberfläche der Quecksilbersäule befinde. Die geringste Hebung oder Senkung des Auges zieht eine grofse scheinbare Veränderung im Stande der Quecksilbersäule nach sich. Dieser Fehler kann dadurch vermieden werden, dass man in einem Spiegelstreifen, den man dem Gesicht gegenüber fest an das vertical stehende Eudiometer anlegt, genau über der Fläche der Quecksilberkuppe hin den Mittelpunkt seines Auges fixirt. Wenn so das Auge eine feste Stellung erhalten hat, wird der Spiegel entfernt, und alsdann die Höhe der Säule an der Millimeterscala gemessen. Auf diese Weise lassen sich bei einiger Uebung noch $^1/_{10}$ Millimeter mit grofser Schärfe bestimmen.

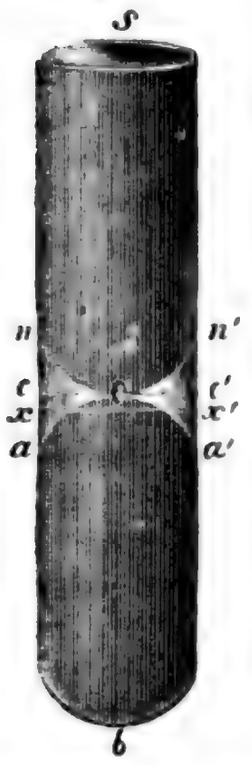
Statt der Spiegelablesung macht Bunsen auch von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohr Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die Ablesungen durch das Fernrohr mit viel gröfserer Leichtigkeit ausführen lassen, besonders in Bezug auf die Messung von Gasen den grofsen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen befindet, und nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung derselben durch seine Nähe zu befürchten hat.

Die mit Beachtung obiger Vorsichtsmafsregeln gemachten Bestim-

Digitized by Google

mungen sind noch mit einem constanten Fehler behaftet, wozu die Convexität der Quecksilbersäule Veranlassung giebt. Das Quecksilbervolumen $aoa'b$, Fig. 92, dessen Höhe durch die Linie coc' angegeben wird, füllt den Raum $bcoc'$ nicht völlig aus; es würde, wenn die Oberfläche vollkommen eben wäre, etwa nur den Raum bxx' einnehmen. Jener Fehler, welchen wir Fehler des Meniscus nennen wollen, wiederholt sich aber beim Gebrauch des Eudiometers, wenn es sich in umgekehrter Stellung befindet. Denn gesetzt, man habe ein Gasvolumen $bnon'$ zu messen und die Quecksilbersäule $snon'$ reiche wieder bis zur Marke coc', so wird jenes offenbar durch die dieser Marke zugehörende Zahl um das Volumen $naoa'n'$, d. h. um den doppelten Fehler des Meniscus, zu gering angegeben.

Fig. 92.



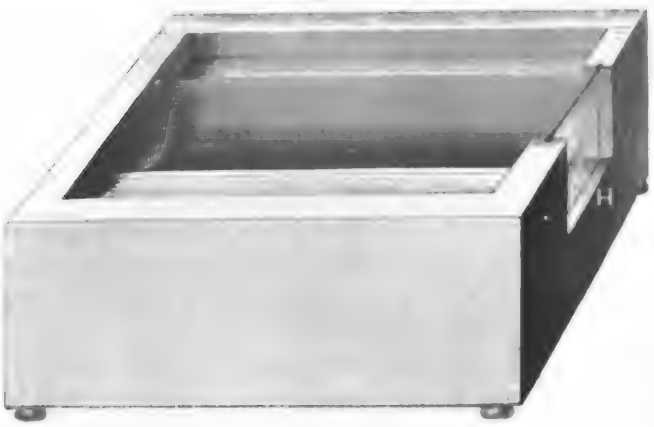
Die Gröfse des einfachen Fehlers kann bei jedem Glasrohr von annähernd gleichem Caliber durch einen Versuch ein für allemal bestimmt werden. Gieſst man nämlich auf die Quecksilberkuppe aoa', nachdem man ihre Höhe bei coc' genau gemessen hat, einige Tropfen einer Auflösung von Sublimat, so verschwindet die Convexität in Folge der Bildung von Quecksilberchlorür, welches am Glase adhärirt, und das Quecksilber erhält eine vollkommen ebene Oberfläche xx'. Die Niveaudifferenz von cc' und xx' drückt daher den einfachen Fehler des Meniscus aus, dessen doppelter Betrag einem jeden später beobachteten Gasvolumen hinzuaddirt werden muss.

Ein Haupterforderniss zur Ausführung genauer eudiometrischer Analysen ist ein nach Norden gelegenes und gegen die Sonnenstrahlen möglichst geschütztes Local, in welchem Zugluft und Alles, was einen raschen Temperaturwechsel bewirken kann, sorgfältig vermieden werden muss. Das Eudiometer wird in der Nähe des Fensters so aufgestellt, dass das durchfallende Licht die Theilstriche dem gegenüberstehenden Beobachter möglichst sichtbar macht. Aufserdem ist Sorge zu tragen, dass ein empfindliches Thermometer, an welchem sich durch Schätzung noch Zehntel-Theilstriche genau bestimmen lassen, dicht neben dem Eudiometer und in gleicher Höhe mit dem Gasvolumen aufgehängt werde, und vor Allem die Vorsicht nicht aufser Acht zu lassen, dass zwischen jeder mit dem Gasapparate vorgenommenen Manipulation und der darauf folgenden Ablesung ein Zeitraum von wenigstens einer halben Stunde liegt, während deren das Zimmer von Niemandem betreten wird, damit das Gasvolumen sowohl wie das benachbarte Thermometer genau die Temperatur der umgebenden Luft annehmen. Nach jeder Verbrennung aber, oder nach der Zulassung von Sauerstoff, wo man genöthigt war, eine brennende Spirituslampe in die Nähe zu bringen, kann man nicht vor Ablauf einer Stunde mit Sicherheit darauf rechnen, dass die Temperaturen sich ausgeglichen haben. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass ein genaues Barometer, welches noch eine Bestimmung von Zehntel-Millimetern zulässt, und dessen Höhe nach jeder Gasmessung auf's Neue abgelesen werden muss, ebenfalls zu den Erfordernissen der eudiometrischen Analyse gehört.

Anstatt der gebräuchlichen eisernen oder porzellanenen Quecksilber-

wannen, an deren harten Wänden die Glasröhren so leicht zerbrechen, bedient man sich lieber eines trogförmig ausgehöhlten massiven Holzblocks, Fig. 93, von etwa 1½ Fuſs Länge und entsprechender Breite und Dicke, dessen Höhlung 50 bis 70 Pfund Quecksilber fasst. In dem Ausschnitte der dem Beobachter zugekehrten Seitenwand *H* ist ein starkes Glasstück eingekittet. Dieses Fenster dient zur Ablesung des unteren Quecksilberniveau's in der Wanne am Fuſse des getheilten Eudiometers, eine Bestimmung, welche sich mit groſser Schärfe ausführen lässt, nachdem man das Auge in gleiche Höhe mit der Ebene der Quecksilberfläche gestellt hat. In Ermangelung jener Vorrichtung kann ein feiner, am Ende gerade gebogener Clavierdraht aushelfen, den man auf dem Quecksilber schwimmend an das Eudiometer anlegt. Um den Berührungspunkt dem Auge sichtbarer zu machen, lässt man durch einen Spiegel das Licht auf diese Stelle reflectiren.

Fig. 93.



Es ist von Wichtigkeit, dass das Quecksilber, welches zu eudiometrischen Analysen dienen soll, von jeder Beimengung eines fremden Metalls, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft zu schmutzen und am Glase zu adhäriren ertheilen, möglichst frei sey. Von jenen Metallen wird es am leichtesten dadurch gereinigt, dass man es in einem flachen Gefäſse mit verdünnter Salpetersäure übergieſst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von anderen, nur die Oberfläche verunreinigenden Substanzen kann es durch bloſses Filtriren befreit werden.

Man kann bei der Ausführung eudiometrischer Analysen nicht genug darauf bedacht seyn, jeder Verunreinigung der zu untersuchenden Gase mit atmosphärischer Luft möglichst vorzubeugen. Daher ist schon von vorn herein auf das Füllen des Eudiometers mit Quecksilber groſse Sorgfalt zu verwenden. Wenn man auf die gewöhnliche Weise Quecksilber in das offene Ende einer Röhre eingieſst, so bleiben unzählige Luftblasen an der Glaswand, zwischen ihr und dem Quecksilber haften; die gröſseren derselben können zwar durch Berührung mit einem blanken Draht oder dadurch entfernt werden, dass man eine groſse Luftblase auf- und niedersteigen lässt, allein eine Menge mikroskopischer Bläschen bleiben dennoch zurück, welche dann beim späteren Einlassen des zu untersuchenden Gases von diesem fortgerissen werden, und sein Volum, wenn auch nur um etwas, so doch vergröſsern. Jenem Uebelstande hat Bunsen durch Anwendung eines Trichters abgeholfen, in dessen Halse eine enge Glasröhre von der Länge des Eudiometers mit einem Korke befestigt ist. Wenn man diese in das zuvor vollkommen gereinigte, mit

Digitized by Google

dem offenen Ende nach oben gekehrte Glasrohr bis auf den Boden einführt und alsdann das Quecksilber durch den Trichter eingiefst, so legt es sich, während es die atmosphärische Luft langsam vor sich herschiebt, mit spiegelblanker Oberfläche an die Glaswand an. Ist die Röhre bis zum Ueberlaufen gefüllt, so wird sie oben mit dem Daumen verschlossen, und umgekehrt unter Quecksilber geöffnet, worauf man die zu untersuchenden Gase einfüllt. Sind letztere nicht der Art, dass man sie unmittelbar aus dem Entwickelungsapparat ausströmen lassen kann, sondern müssen sie, wie es meistens der Fall ist, an einem entfernten Orte gesammelt werden, so ist es sehr zweckmäfsig, Glasröhren von 4 bis 6 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Weite damit anzufüllen und deren Enden darauf hermetisch zu verschliefsen. Unmittelbar vor dem Gebrauche wird eine solche Röhre durch Abbrechen der Spitze unter Quecksilber geöffnet und ihres Inhaltes durch Neigen in das Eudiometer entleert. (Uebrigens vergleiche man über Auffangen und Aufbewahren der Gase den Art. Gase.)

Bei den Reductionen der gemessenen Gasvolumina auf einen Normalbarometer- und Thermometerstand ist natürlich auch die durch die Tension des Wasserdampfes bewirkte Ausdehnung der damit gesättigten Volumina in Rechnung zu bringen. Man würde einen grofsen Fehler begehen, wollte man Gasvolumina messen, worin Wasserdampf enthalten ist, ohne das Maximum seiner Spannkraft erreicht zu haben. Sie müssen daher entweder vollkommen trocken oder ganz mit Wasserdampf gesättigt seyn.

Um des zeitraubenden Trocknens der anfänglichen Gasvolumina überhoben zu seyn, zieht man vor, sie von vorn herein im feuchten Zustande zu messen, vorausgesetzt, dass es ihrer Natur angemessen ist. Dies kann auf eine sehr einfache Weise dadurch erreicht werden, dass man einen Wassertropfen von der Gröfse eines Stecknadelknopfes, der an dem Ende eines Eisendrahtes hängt, mit diesem in das leere Eudiometer einführt, und im Kopfe desselben an der Glaswand abstreift, ohne die Röhre übrigens damit zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit seinem Dampfe zu sättigen.

Die eudiometrische Analyse gemengter Gasarten zerfällt in zwei Theile, die Trennung der absorbirbaren Gase durch geeignete Absorptionsmittel und die Bestimmung der brennbaren Gase durch Verbrennung mit Sauerstoff.

Obschon es nicht an Stoffen fehlt, welche Kohlensäure, schweflige Säure und andere Gasarten leicht und vollständig absorbiren, so eignen sich doch nur wenige und auch diese nicht in jeder Form zu eudiometrischen Bestimmungen. Am wenigsten entsprechen Flüssigkeiten diesem Zwecke. Ihre gröfsere oder geringere Absorptionsfähigheit für die meisten Gase, die Schwierigkeit, sie nach beendeter Absorption wieder zu entfernen, ferner die meistens nicht genau in Rechnung zu bringende Tension ihrer Dämpfe, welche bei der Kalilauge mit ihrer Concentration wechselt, und endlich die Unmöglichkeit, über einer am Glase adhärirenden Flüssigkeitsschicht ein Gasvolumen genau zu messen, geben zu einer so grofsen Menge nicht zu beseitigender Fehlerquellen Veranlassung, dass man auf sie gänzlich Verzicht leisten muss.

Bunsen wendet deshalb nur solche Substanzen an, welche die beiden sehr wesentlichen Bedingungen erfüllen, dass sie ein möglichst geringes Volumen einnehmen, und dass sie mit Leichtigkeit in das Eudio-

Digitized by G

meter ein- und ausgeführt werden können. Jenem Zwecke entsprechen am vollkommensten kleine an einem Draht befestigte Kugeln. Kalihydrat, Phosphor oder Chlorcalcium werden auf die Weise zu Kugeln geformt, dass man sie im geschmolzenen Zustande in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Millim. innerem Durchmesser eingiefst, während das Ende eines blanken Clavier- oder besser Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzen sie an dem Drahte fest. Um ihnen eine vollkommen runde Gestalt zu geben, schneidet man, wie bei den Bleikugeln, den angeschmolzenen Hals mit einem Messer ab.

Die Trennung der absorbirbaren Gase und die Verbrennung können nicht wohl in demselben Gefäfse vorgenommen werden. Denn gesetzt, man habe Kohlensäure und Kohlenoxyd zu trennen, so ist nicht zu vermeiden, dass von der eingeführten Kalikugel kleine Mengen an der Innenseite des Eudiometers haften bleiben. Wollte man darauf in derselben Röhre das Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbrennen, so würde von dem zurückgebliebenen Kali augenblicklich eine kleine Menge der neugebildeten Kohlensäure absorbirt werden, welche dann auf keine Weise mehr in Rechnung gebracht werden kann.

Jenem Uebelstande begegnet Bunsen durch Anwendung eines besonderen kürzeren Eudiometers, Fig. 94, von etwa 200 Millimeter Länge, dessen unteres Ende ein wenig umgebogen ist. Diese Röhre, welche keine eingeschmolzenen Platindrähte besitzt, dient zur successiven Trennung aller absorbirbaren Gase: der schwefligen Säure, Kohlensäure, Salzsäure, des ölbildenden Gases, Sauerstoffs etc.; erst nachdem dieselben entfernt sind, wird der Rückstand, welcher aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas oder anderen entzündlichen Gasen bestehen mag, in das zur Verbrennung bestimmte gröfsere Eudiometer übergefüllt, wovon indessen nur ein Theil verwandt zu werden braucht.

Fig. 94.

Das specielle Verfahren bei den eudiometrischen Bestimmungen gemengter Gase und die dabei anzuwendenden Vorsichtsmafsregeln lassen sich am besten durch ein Beispiel erörtern; wir wählen dazu die Analyse des durch Destillation der Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases, welches aus Grubengas Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, ölbildendem Gase und atmosphärischer Luft besteht, und aufserdem Dämpfe von Phenyl, Naphtalin, Benzin und anderen Kohlenwasserstoffen enthält.

Man lässt in das kleine, zu Absorptionen bestimmte Eudiometer, nachdem es auf die beschriebene Weise mit Quecksilber angefüllt und vorher noch mit einem Wassertropfen befeuchtet ist, etwa so viel Gas eintreten, dass es darin ein Volumen von 100 bis 130 Millimeter Länge erfüllt. Wenn der Apparat gehörig erkaltet ist, liest man das obere Niveau der Quecksilbersäule und die Temperatur an dem daneben befindlichen Thermometer beide durch das Fernrohr nach einander ab, bestimmt darauf das Niveau des Quecksilbers in der Wanne und zuletzt den Barometerstand. Sämmtliche Daten werden gehörig notirt und dabei bemerkt, dass das gemessene anfängliche Gasvolumen sich im Maximum der Feuchtigkeit befand.

Zunächst wird die Kohlensäure durch eine Kalikugel, welche vor dem Einbringen mit Wasser angefeuchtet seyn muss, absorbirt. Um die Absorption zu beschleunigen, wendet man am liebsten solche Kalikugeln an, welche aufser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. So lange die Kugel sich im Eudiometer befindet, darf das andere Drahtende niemals über die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne herausragen, weil längs dem Drahte, welcher nicht vom Quecksilber benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äufseren Luft unfehlbar eintreten würde. Nach beendeter Absorption ist das rückständige Gas durch das Kali zugleich getrocknet und als solches zu berechnen.

Zur Trennung des ölbildenden Gases, welche zunächst folgt, wendet Bunsen eine Mischung von etwa gleichen Theilen wasserfreier und gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Um dieselbe in geeigneter Form in das Eudiometer einzuführen, bedient man sich einer am Platindraht befestigten, damit imprägnirten harten Coakkugel. Gleiche Theile feingepulverten Cannelkohle und Coaks werden in einer eisernen Kugelform, in der sich zugleich das Ende eines Platindrahts befindet, im Kohlenfeuer bis zur starken Rothglühhitze geglüht, und die so bereitete noch sehr lockere und poröse Kugel zwei- oder dreimal abwechselnd in eine concentrirte Zuckerlösung getaucht und in der Flamme der Glasbläserlampe ausgeglüht. Sie erlangt dadurch die grofse Härte und Dichtigkeit, durch welche sich die Kohle der Bunsen'schen Zinkkohlenkette auszeichnet. Sie wird noch warm in das die Schwefelsäure enthaltende Gefäfs eingetaucht und durch zwei- oder dreimalige momentane Berührung mit der Säure gesättigt; doch darf sie sich nicht übersättigen, weil sie sonst die Wände des Eudiometers zu sehr beschmutzen würde. Man führt die Kugel darauf unmittelbar unter Quecksilber in das Eudiometer ein und lässt sie für einige Stunden mit dem Gase in Berührung. Die von der mit Schwefelsäure imprägnirten Kohle ausgehende Entwickelung von schwefliger Säure und die Tension der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure bewirken in der Regel anstatt der Volumverminderung eine Vergröfserung desselben, und man verliert damit das gewöhnliche Kriterium für die Beendigung der Absorption. Wenn übrigens jene Kugel, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Gase in Contact gewesen ist, beim Herausnehmen an der Luft noch weifse Dämpfe ausstöfst, so darf man versichert seyn, dass alles ölbildende Gas absorbirt ist und mit ihm zugleich die Dämpfe der genannten festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Ehe man zur Ablesung des neuen Gasvolumens schreitet, müssen natürlich die hineingebrachte schweflige Säure und die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure entfernt werden. Beide Zwecke erreicht man zu gleicher Zeit durch eine feuchte Braunsteinkugel. Fein gepulverter, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogener Braunstein wird mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und mit diesem beide Halbkugeln einer Pistolenkugelform, deren innere Wände mit ein wenig Olivenöl benetzt sind, ausgefüllt. Beim Schliefsen der Form presst man das Ende eines korkzieherförmig umgebogenen Platindrahtes zwischen die Backen derselben und setzt das Ganze eine Zeit lang einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur aus. Indem ein Theil des Wassers verdunstet, erhält die Braunsteinkugel eine hinlängliche Consistenz, so dass sie nach dem Oeffnen, wobei man freilich sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, an dem Drahte festsitzt. (Ihre Festigkeit lässt sich vielleicht durch Zu-

satz einer geringen Menge gebrannten Gypses ohne Nachtheil für ihre Brauchbarkeit erhöhen.) Eine solche Braunsteinkugel, zuvor mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und dann behutsam in das Eudiometer eingeführt, absorbirt die schweflige Säure sehr rasch und vollständig, und verwandelt aufserdem durch ihren Wassergehalt die zurückgebliebene wasserfreie Schwefelsäure in wasserhaltige, durch welche das nun erst messbare rückständige Gasvolumen zugleich getrocknet wird. Wenn man, wie es hier der Fall war, vor der Absorption des ölbildenden Gases eine Kalikugel in das Eudiometer hat einführen müssen, so kann möglicher Weise die später hinzugebrachte Säure aus den kleinen Antheilen des an den Wänden haften gebliebenen kohlensauren Kali's Kohlensäure entwickelt haben. Es ist daher zweckmäfsig, dem Braunstein noch eine Kalikugel folgen zu lassen. Erst jetzt wird das Volumen gemessen und als trocken in Rechnung gebracht.

Unter allen Methoden, den Sauerstoffgehalt eines Gasgemenges zu bestimmen, liefert unstreitig Volta's Verfahren, die Verbrennung mit Wasserstoff, die genauesten Resultate. Sie ist jedoch nur in den Fällen anwendbar, wo neben dem Sauerstoff keine brennbaren Gase, die aufserdem bestimmt werden sollen, vorhanden sind. Unter solchen Verhältnissen muss man sich mit einer an einem Platindraht befestigten Phosphorkugel behelfen. Sie wird vor dem Einbringen möglichst stark mit Wasser benetzt und an einem mäfsig warmen Orte so lange mit dem Gase in Berührung gelassen, als noch weifse Nebel von phosphoriger Säure um sie herum sichtbar sind. Bei Gegenwart gewisser Gase, z. B. des ölbildenden Gases, Methyloxyds u. a., welche, wie die ätherischen Oele, die Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur verhindern, ist es nöthig, die Absorption durch Erwärmung zu unterstützen. Doch darf die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Phosphors gesteigert werden. Zuletzt werden noch die phosphorigsauren Dämpfe, deren Tension nicht wohl in Rechnung gebracht werden kann, durch eine zuvor befeuchtete Kalikugel absorbirt, und das Gas im trockenen Zustande gemessen.

Die obige Reihenfolge der Absorptionen ist nicht die einzige, welche man wählen muss, im Gegentheil möchte es angemessener seyn, statt der Kohlensäure zuerst das ölbildende Gas, dann jene und zuletzt den Sauerstoff zu bestimmen. In diesem Falle muss aber das anfängliche Gasvolumen durch eine Chlorcalciumkugel erst vollkommen entwässert werden, weil das Absorptionsvermögen der rauchenden Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasserdämpfen bedeutend vermindert wird.

Wenn jenes Gasgemenge zugleich Salzsäuregas enthalten hätte, so würde man dies durch eine Kugel von möglichst wasserhaltigem krystallisirten phosphorsauren Natron, welche es rasch und vollständig absorbirt, zuerst bestimmt haben müssen.

Um die bei dem obigen Verfahren nach einander beobachteten Gasvolumina mit einander vergleichbar zu machen, bedarf es einer Reduction derselben auf einen Normaldruck und Normaltemperatur. Es bezeichne V das am Eudiometer abgelesene und dann, mit Berücksichtigung der für den Meniscus anzubringenden Correction, nach der Tabelle berichtigte Gasvolumen, B den gleichzeitig beobachteten Barometerstand, b die dem Luftdruck entgegenwirkende Quecksilbersäule im Eudiometer, deren Höhe durch die Differenz des unteren und oberen Niveau's in Millimetern angegeben wird, t^0 die Temperatur des Gases beim Ablesen, und endlich

V' das auf 0°C. und 1000 Millimeter Druck reducirte Volumen, so erhält man für letzteres nach bekannten Gesetzen den Ausdruck

$$\frac{V \times (B - b)}{1000 \times (1 + 0{,}003665\ t^0)} = V'$$

wenn das Gasvolumen im trockenen Zustande und bei einer 0° übersteigenden Temperatur gemessen ist. Für die Reduction eines unter 0°C. gemessenen Volumens gilt die Formel:

$$\frac{V \times (B - b) \times (1 + 0{,}003665\ t^0)}{1000} = V'$$

Bei der Reduction der mit Wasserdampf gesättigten Volumina hat man für die Tension desselben eine besondere Correction vorzunehmen. Bezeichnet man mit T die in Millimetern ausgedrückte Spannkraft der Wasserdämpfe bei der Temperatur t^0, so ist

$$V' = \frac{V \times (B - b - T)}{1000 \times (1 + 0{,}003665\ t^0)}$$

oder

$$V' = \frac{V \times (B - b - T) \times (1 + 0{,}003665\ t^0)}{1000}$$

je nachdem die Messungen bei einer Temperatur über oder unter 0° C. vorgenommen sind.

Mit Hülfe der obigen Gleichungen sind aus den nachstehenden Beobachtungen die in der letzten Rubrik verzeichneten Zahlen berechnet, aus denen die procentische Zusammensetzung des so weit analysirten Gases unmittelbar abgeleitet werden kann.

	Beob. Vol. = V	Temperatur = t°C.	Barom. = B	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne = b	Corr. Vol. bei 0°C. und 1000mm Druck = V'
Anfängl. Volum. (feucht).	132,6	16,4	756,3mm	71,8mm	83,88
Nach Absorpt. d. CO_2 (trock.).	127,7	16,4	756,1	77,2	81,78
Nach Absorpt. v. C_2H_2 (trock.).	121,3	16,3	756,0	83,6	76,97
Nach Absorpt. d. O (trocken).	114,7	16,3	756,0	89,9	74,26

Aus einer Vergleichung der corrigirten Volumina ergiebt sich, dass 83,88 Vol. des analysirten Leuchtgases 2,10 Vol. (= 2,50 Proc.) Kohlensäure, 4,81 Vol. (= 5,73 Proc.) ölbildendes Gas, 2,71 Vol. (= 3,23 Proc.) Sauerstoff, und 74,26 Vol. (= 88,54 Proc.) Stickstoff und brennbare Gase enthalten.

Die Zusammensetzung der rückständigen Gase, welche aus Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas bestehen, wird durch Verbrennung mit Sauerstoff im grofsen Eudiometer ermittelt. Es kommt hierbei hauptsächlich darauf an, folgende vier Gröfsen zu bestimmen:

1. Den Gehalt jenes Gasgemenges an Stickstoff.
2. Die Summe der brennbaren Gase.
3. Die bei der Verbrennung verschwundene Sauerstoffmenge.
4. Die bei der Verbrennung erzeugte Kohlensäure.

Die mit Hülfe dieser Daten auszuführende Berechnung des Gehalts der brennbaren Gase an Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas stützt sich darauf, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd die Hälfte ihrer Volumina an Sauerstoff zu ihrer Verbrennung gebrauchen, Grubengas aber das Doppelte seines eigenen Volumens bedarf, und zweitens, dass Grubengas und Kohlenoxyd ein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugen. Bezeichnet man die Gesammtmenge der brennbaren Gase mit A, den verzehrten Seuerstoff mit B und die gebildete Kohlensäure mit C, ferner die unbekannte Menge des Wasserstoffs, Kohlenoxyds und Grubengases beziehungsweise mit x, y und z, so erhält man folgende drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z &= A \\ \tfrac{1}{2}x + \tfrac{1}{2}y + 2z &= B \\ y + z &= C \end{aligned}$$

Die hieraus abgeleiteten Werthe für x, y, z sind:

$$x = A - C$$

$$y = \frac{2B - A}{3}$$

$$z = \frac{C - (2B - A)}{3}$$

Die Gröfsen A, B und C nebst dem Stickstoffgehalte werden nach folgendem Verfahren bestimmt. In das zuvor befeuchtete grofse Eudiometer lässt man über Quecksilber so viel von den im kleinen Eudiometer nach den Absorptionen zurückgebliebenen Gasen eintreten, dass sie über der Quecksilbersäule ein Volumen von 120 bis 150 Millimetern Länge einnehmen. Dieses Volumen wird mit Beobachtung aller bereits angedeuteten Vorsichtsmafsregeln genau gemessen und darauf mit etwa zweimal so viel Sauerstoff vermischt. Zur Entwickelung desselben bedient man sich eines kleinen aus einer gewöhnlichen Gasleitungsröhre geblasenen Retörtchens, welches man durch den Hals mit reinem, fein gepulvertem und scharf getrocknetem chlorsauren Kali zur Hälfte füllt, worauf das vordere Ende des Halses über der Spirituslampe ein wenig umgebogen wird. Man bringt das Salz über einer kleinen Spirituslampe zum Schmelzen; wenn die freie Gasentwickelung lange genug gedauert hat, so dass man versichert seyn kann, dass die letzten Spuren der atmosphärischen Luft aus dem kleinen Apparate durch den Sauerstoff verdrängt sind, lässt man dies Gas direct aus dem gekrümmten Ende des Retortenhalses unter Quecksilber langsam in das Eudiometer aufsteigen.

Das neue Volumen wird abermals, aber nicht früher, als eine oder anderthalb Stunden nach Zulassung des Sauerstoffs, nebst Barometer- und Thermometerstand bestimmt, und dann die explosive Mischung durch den elektrischen Funken entzündet. Um zu verhindern, dass das Gas im Momente der Explosion aus der Röhre herausgeschleudert wird, presst Bunsen das offene Ende des Eudiometers auf eine dicke Caout-

schukplatte. Obgleich die Verbrennungen (namentlich wenn die Mischung sehr reich an Grubengas ist) nicht selten von einer so starken Wärmeentwickelung begleitet sind, dass sich im Inneren der Röhre Quecksilber sublimirt und dabei die Wände mit einer schwarzen, undurchsichtigen Metallhaut überzieht, und dass man der vollen Kraft beider Hände bedarf, um das Eudiometer fest genug auf die Caoutschukplatte niederzudrücken, so hält doch jedes gute Eudiometer von den angegebenen Dimensionen trotz der dünnen Glaswand jenen starken Druck ohne zu zerspringen aus, vorausgesetzt, dass die Platindrähte recht innig mit dem Glase zusammengeschmolzen sind. Eben weil letzteres um so schwieriger ist, je dickere Wände eine Glasröhre hat, ist die Gefahr des Zerspringens bei stärkeren Eudiometern viel gröfser. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass ein gutes Bunsen'sches Eudiometer von den angegebenen Dimensionen die Verpuffung eines Gases erträgt, welches sein $3\frac{1}{2}$faches Volumen Sauerstoff zur Verbrennung bedarf, selbst als von dem reinen Gase ein Volumen angewandt wurde, welches über der Quecksilbersäule eine Länge von 115 Mm. einnahm.

Der Gebrauch der Caoutschukplatte macht noch eine Vorsichtsmafsregel nöthig, deren Vernachlässigung zu einem nicht unbedeutenden Fehler Veranlassung geben kann. Wenn man nämlich die Platte ohne Weiteres unter Quecksilber bringt, so bleibt sie mit einer dünnen Luftschicht überzogen, welche sich in Folge der starken Erschütterung des Eudiometers im Augenblicke der Explosion, die natürlich auch dem Caoutschuk mitgetheilt wird, ablöst, und dann in Form einer grofsen Luftblase in dem Eudiometer emporsteigt. Diese Fehlerquelle wird dadurch vollkommen beseitigt, dass man das Caoutschuk zuvor mit einer Sublimatlösung anfeuchtet. Mit diesem Ueberzuge in Quecksilber gebracht, bedeckt es sich in Folge der Reduction des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit einer seine Oberfläche benetzenden Schicht von Calomel, unter der sich nicht das kleinste Luftbläschen mehr befindet.

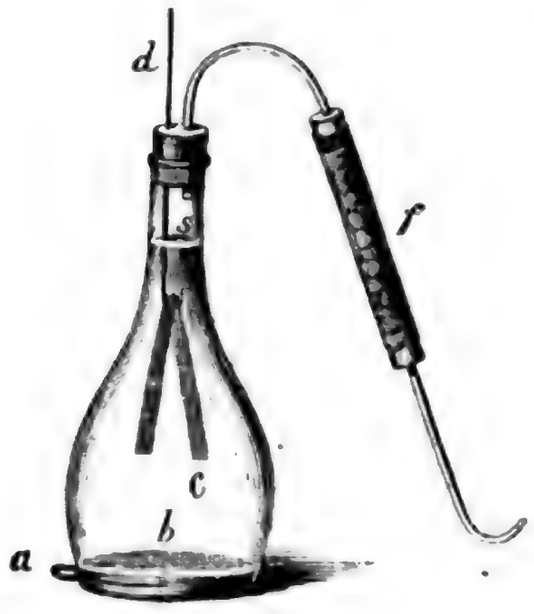
Nach der Verbrennung lässt man durch gelindes Neigen des von dem unterliegenden Caoutschuk noch immer fest verschlossenen Eudiometers das Quecksilber langsam in demselben in die Höhe steigen, entfernt darauf die Unterlage und liest nach Verlauf von wenigstens einer Stunde das neue Volumen wie früher ab.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird durch eine angefeuchtete Kalikugel absorbirt, das verminderte Volumen abermals gemessen und zuletzt in dem nun trockenen Gasrückstande, welcher nur noch aus Stickstoff und dem unverbrannten Sauerstoff bestehen kann, letzterer durch Verbrennung mit Wasserstoff bestimmt.

Es ist für diesen Zweck von grofser Wichtigkeit, dass das Wasserstoffgas vollkommen rein, namentlich von den riechenden Kohlenwasserstoffen frei sey, welche das aus Zink bereitete Gas immer in geringer Menge begleiten. Die beste und vielleicht einzige Methode, sich dasselbe von absoluter Reinheit zu verschaffen, ist die Wasserzersetzung durch

den galvanischen Strom. Bunsen bedient sich dazu des Fig. 95 abgebildeten kleinen Apparates. Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Digerirflasche, in deren Bauch dicht über dem Boden ein starker Platindraht *a* eingekittet ist. Auf dem Boden, in Contact mit jenem Draht, befindet sich eine Schicht von Zinkamalgam *b* und darüber mit destillirter arsenikfreier Schwefelsäure versetztes ausgekochtes Wasser, welches den übrigen Theil der Flasche bis *s* anfüllt, so dass zwischen dem Kork und der Oberfläche des Wassers nur noch ein höchstens einen Zoll breiter freier Raum liegt. An dem in den Kork luftdicht eingekitteten Platindraht *d* hängt in einiger Entfernung von dem Zinkamalgam ein Platinstreifen *c*. Verbindet man nun den über den Kork hervorragenden Theil des Drahtes *d* mit dem negativen Pol zweier Elemente der Bunsen'schen Kette, und den unteren, das Zinkamalgam berührenden Draht *a* mit dem positiven Pol, so entwickelt sich an dem Platinstreifen *c* chemisch reiner Wasserstoff, während aller Sauerstoff sich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd vereinigt. Das Gasleitungsrohr ist noch durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Röhrchen *f* unterbrochen, um das hindurchstreichende Gas zu trocknen. Ehe man es jedoch in das Eudiometer eintreten lässt, muss es sich wenigstens ½ Stunde lang ununterbrochen frei entwickelt haben, damit man versichert seyn kann, dass auch die letzten Spuren atmosphärischer Luft aus dem Apparate ausgetrieben sind. Das mit überschüssigem Wasserstoff gemischte trockene Volumen wird dann nach vorhergegangener Ablesung mit Beobachtung der angeführten Vorsichtsmafsregeln durch den elektrischen Funken explodirt, und die Volumverminderung nach völligem Erkalten des Apparates durch eine letzte Messung bestimmt.

Fig. 95.



Als Beispiel für die weitere Berechnung der gewonnenen Resultate möge folgende Analyse dienen:

	Beob. Vol.	Temperatur	Barometer	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1000 Millim. Druck
Gasvolum. nach dem Ueberfüllen. (feucht).	149,6	16,0	756,1^{mm}	423,6^{mm}	45,08 (1)
Nach Zulassung v. O. (feucht).	280,1	16,2	756,2	311,7	113,91 (2)
N. d. Verbrennung. (feucht).	205,7	16,1	756,2	367,1	72,94 (3)
Nach Absorpt. d. CO_2. (trock.).	163,6	16,1	756,4	409,4	53,61 (4)
Nach Zulassung v. H. (trocken).	328,7	16,0	756,5	242,9	159,48 (5)
N. der Verbrennung. (feucht).	136,3	16,0	756,5	436,7	39,44 (6)

Aller Sauerstoff, welcher in dem nach Absorption der Kohlensäure zurückgebliebenen Volumen (4) enthalten war, hat sich bei der nachherigen Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff vereinigt und macht demnach den dritten Theil des verschwundenen Volumens aus, nämlich $\frac{159{,}48 - 39{,}44}{3} = 40{,}01$ Vol. Sauerstoff. Der Rest $53{,}61 - 40{,}01 = 13{,}60$ Vol. muss Stickstoff gewesen seyn. Wenn man diesen Stickstoffgehalt von dem anfänglichen Volumen (1) subtrahirt, so erhält man die Menge der in den obigen Formeln mit A bezeichneten brennbaren Gase $= 31{,}48$ Vol. Die Quantität des gesammten zum anfängl. Volumen (1) hinzugelassenen Sauerstoffs ergiebt sich durch Subtraction des Vol. (1) von Vol. (2). Er beträgt 68,83 Vol. Hiervon der bei der ersten Verpuffung unverbrannt gebliebene Sauerstoff $= 40{,}01$ abgezogen, giebt die mit den brennbaren Gasen in Verbindung getretene Sauerstoffmenge $B = 28{,}82$ Vol. Die gebildete Kohlensäure C wird durch die Differenz der Vol. (3) und (4) ausgedrückt ($72{,}94 - 53{,}61 = 19{,}33$ Vol. CO_2).

Es beträgt also die Summe der brennbaren Gase (A) 31,48
der damit verbrannte Sauerstoff (B) 28,82
die gebildete Kohlensäuse (C) 19,33

Hieraus berechnet sich nach den oben gegeben drei Formeln

$$x = A - C$$
$$y = \frac{2B - A}{3}$$
$$z = C - \frac{(2B - A)}{3}$$

worin x, y, z die unbekannten Volumina Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd bedeuten,

$$x = 31{,}48 - 19{,}33 = 12{,}15$$
$$y = \frac{2 \times 28{,}82 - 31{,}48}{3} = 8{,}72$$
$$z = 19{,}33 - \frac{(2 \times 28{,}82 - 31{,}48)}{3} = 10{,}61$$

aufserdem beträgt der Stickstoffgehalt $= 13{,}60$

Zusammen 45,08.

Berechnet man hiernach, wie viel Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd die 88,54 Volumprocente enthalten, welche in dem ersten Eudiometer unabsorbirt zurückblieben, so erhält man für das analysirte Leuchtgas folgende procentische Zusammensetzung:

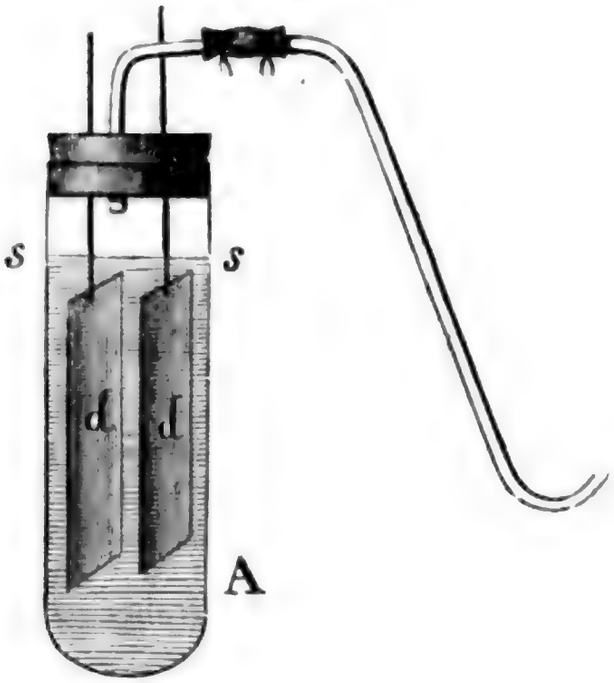
Kohlensäure . . .	2,50
Oelbildendes Gas .	5,73
Sauerstoff	3,23
Stickstoff	26,71
Wasserstoff . . .	23,86
Grubengas	17,13
Kohlenoxyd . . .	20,84
	100,00.

Es versteht sich von selbst, dass das obige Verfahren, die Zusammensetznng brennbarer Gasgemenge zu bestimmen, sich nicht blofs

auf solche Mischungen beschränkt, welche die eben genannten Gase enthalten; durch Anwendung derselben Methode lassen sich ebensowohl Gasgemenge anderer Natur analysiren, wobei man nur andere Formeln der Berechnung zum Grunde legen muss. Man vergleiche hierüber Poggend. Annalen, XLVI., S. 622.

Wenn, wie es mitunter vorkommt, der Stickstoffgehalt eines Gasgemenges den der brennbaren Gase so sehr überwiegt, dass der elektrische Funke dieselben nicht mehr entzündet, so ist man gezwungen, aufser dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff eine gewisse Menge Knallgas hinzuzulassen. Zur Darstellung desselben kann der in Fig. 96. abgebildete kleine Apparat dienen. Die Röhre *A* ist eine gewöhnliche Probirröhre von etwas starkem Glase, welche bis zu *s s* mit ausgekochtem destillirten, durch ein paar Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt wird. Das offene Ende der Röhre ist durch einen mit einem Gasleitungsrohr versehenen Korke verschlossen, durch welchen aufserdem zwei Platindrähte hindurchgehen, an deren unteren Enden zwei zu Elektroden dienende, einander gegenüberstehende, Platinplatten befestigt sind. Wenn man die über den Kork hervorragenden Enden der Drähte mit den Polen einer galvanischen Säule von zwei Bunsen'schen Elementen in leitende Verbindung setzt, und das sich zuerst entwickelnde Gas eine Viertelstunde lang frei austreten lässt, so hat man nachher chemisch reines Knallgas, dessen Anwendung vor einer künstlichen Mischung Sauerstoff und Wasserstoff den Vortheil gewährt, dass keine weitere Messung seines Volumens erforderlich ist.

Fig. 96.



Nicht selten tritt der entgegengesetzte Fall ein, dass nämlich ein zu verbrennendes Gasgemenge sehr reich an brennbaren Gasen ist und nur wenige Procente Stickstoff enthält. Unter diesen Umständen wird bei der Verpuffung aufser Kohlensäure und Wasser auch noch Salpetersäure durch Oxydation des Stickstoffs erzeugt, und zwar, wie es scheint, um so mehr, je weiter die Verbrennungstemperatur eine gewisse Grenze überschreitet. Jener Fehlerquelle, die nämlich darin besteht, dass die Menge des consumirten Sauerstoffs zu grofs gefunden wird, kann durch Verdünnung der explosiven Mischung mit einem gemessenen Volumen atmosphärischer Luft vorgebeugt werden, deren bekannter Sauerstoffgehalt alsdann dem zuvor hinzugefügten reinen Sauerstoff hinzuaddirt werden muss. Der Zweck dieser Beimischung ist die Erniedrigung der Verbrennungstemperatur bis zu dem Punkte, wo der Stickstoff keine Verwandtschaft zum Sauerstoff mehr besitzt. Vergl. Liebig's Annalen der Chemie, LIX, S. 200.

Insofern man unter Eudiometrie im engeren Sinne das Verfahren versteht, den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft zu ermitteln, sollen hier noch diejenigen Methoden beschrieben werden, welche in neuerer Zeit von verschiedenen Experimentatoren angewandt sind, um die seit Gay-Lussac's und Humboldt's Versuchen für erwiesen gehaltene Thatsache zu constatiren, dass die atmosphärische Luft Sauerstoff und Stickstoff überall und stets in einem constanten Verhältnisse enthält.

Unter diesen verdienen besonders drei nach verschiedenen Methoden ausgeführte Versuchsreihen, nämlich die von Brunner, Dumas und Boussingault, und Bunsen angeführt zu werden. Wenn man erwägt, dass die Zahlen, welche Gay-Lussac und Humboldt mit Hülfe des damals noch unvollkommenen Wasserstoff-Eudiometers erhielten, um 0,3 differirten (siehe Band I. Seite 561, und Gilbert's Annalen, XX., S. 38), so kann es nicht befremden, dass man später nach anderen Methoden suchte, von denen man eine gröfsere Genauigkeit erwarten zu dürfen glaubte. Sowohl Brunner, als auch Dumas und Boussingault haben beide den früher eingeschlagenen Weg verlassen und anstatt die Gasvolumina zu messen, sich der Waage bedient. Ihre Methoden unterscheiden sich noch dadurch von allen anderen, dass sie mit einem weit gröfseren Luftvolumen experimentirt haben, als die Anwendung des Eudiometers gestattet.

Brunner's [1]) Verfahren stützt sich auf die Absorptionsfähigkeit des verbrennenden Phosphors. Er bedient sich einer etwa 1 Fufs langen Röhre *a b*, Fig. 97, in deren weiterem, etwa 4½ Linien im Durch-

Fig. 97.

messer haltendem Theile *c d* sich vorn bei *c e* ein Grm. trockener Phosphor und dicht dahinter eine geringe Menge trockenen Asbests sich befindet; der übrige Theil der Röhre ist mit trockener Baumwolle gefüllt.

Während man die Stelle, wo der Phosphor liegt, gelinde erwärmt, werden durch einen mit dem Ende bei *b* verbundenen Aspirator (s. I. S. 526) etwa 100 CC. Luft durch die Röhre gesogen und letztere alsdann an beiden Enden zugeschmolzen und gewogen. Jene Operation hat den doppelten Zweck, den Apparat mit Stickstoff anzufüllen und die Baumwolle mit phosphoriger Säure zu bekleiden, welche, wenn später kleine Antheile Sauerstoff den Phosphor unabsorbirt vorbeigehen sollten, diese von der über eine grofse Fläche ausgebreiteten pyrophorischen phosphorigen Säure noch zurückgehalten werden. Unmittelbar vor dem Versuche werden die beiden Spitzen der Glasröhre *a b* abgebrochen (sie sind für die spätere Wägung sorgfältig aufzubewahren)

[1]) Pogg. Ann. d. Phys., XXXI, S. 1.

Digitized by G

und das Ende bei *b* mit dem Aspirator, Fig. 98, durch eine Caoutschuk-

Fig. 98.

röhre verbunden. Die Flasche *A* ist mit Olivenöl gefüllt und aufserdem mit einem in ihren Hals luftdicht einmündenden Thermometer versehen. Nachdem man den Phosphor gelinde erwärmt hat, lässt man das Oel durch den geöffneten Hahn in ein graduirtes Gefäfs langsam ausfliefsen. Damit die nachströmende Luft trocken in den Apparat gelangt, wird die Röhre bei *a* noch mit einem kleinen Chlorcalciumrohr verbunden. Die Quantität Oel, welche Brunner bei seinen Versuchen ausfliefsen liefs, betrug gegen 500 CC. Dem gemessenen Volumen desselben entspricht eine gleiche Quantität trockenen Stickgases von der durch das Thermometer angezeigten Temperatur. Sobald der Hahn des Aspirators geschlossen ist, wird die Röhre *ab* an beiden Enden abermals zugeschmolzen und darauf nebst den sorgfältig aufbewahrten Enden gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Sauerstoffmenge an, welche mit dem gemessenen Stickgase die atmosphärische Luft zusammensetzte. Wenn man das Volumen des Stickstoffs von dem gleichzeitig beobachteten Thermometer- und Barometerstande auf 0°C. und 760^{mm} Druck reducirt, und die erhaltene Zahl mit dem specifischen Gewichte des Stickstoffs (in Bezug auf Wasser) multiplicirt, so erhält man das Gewicht dieses Gases in Grammen ausgedrückt.

Obschon sich jene Methode sehr durch ihre Einfachheit empfiehlt, und Brunner's Resultate im Mittel sehr nahe mit den von Dumas und Boussingault erhaltenen Zahlen übereinstimmen, so differiren doch die einzelnen Versuche unter sich um mehr als 0,2 Proc. (Vergl. Pogg. Ann. XXXI. S. 15), eine zu bedeutende Gröfse, um aus ihnen auf die constante Zusammensetzung der Luft einen Schluss machen zu dürfen.

Dumas und Boussingault[1]) bestimmen beide Gase durch Wägung. Zur Absorption des ersteren dient ein mit reducirtem Kupfer gefülltes Röhrchen, welches nach vorhergegangener Wägung mit einem luftleer gemachten Ballon verbunden und dann selbst evacuirt wird. Sobald es bis zum schwachen Glühen erhitzt ist, lässt man durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne den leeren Ballon Luft einsaugen. Indem diese über das glühende Kupfer streicht, giebt sie ihren Sauerstoff vollständig an dasselbe ab, und der Ballon füllt sich mit reinem Stickstoff. Um die in das Röhrchen eintretende Luft zu entwässern und von Kohlensäure zu

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. LIII, S. 39, Pharmaceut. Centralblatt, 1842, S. 437. Compt. rend. T. XII. p. 1005.

befreien, ist das hintere Ende mit Kalihydrat und Schwefelsäure enthaltenden Röhren verbunden.

Nach dem Erkalten des Apparates wird das Röhrchen und der Ballon jedes für sich gewogen. Die Gewichtszunahme des ersteren giebt den verzehrten Sauerstoff, die Differenz zwischen den Gewichten des mit Stickstoff gefüllten und des evacuirten Ballons den entsprechenden Stickstoffgehalt der Luft. Es versteht sich von selbst, dass man bei beiden Wägungen des Ballons den Thermometer- und Barometerstand genau zu bestimmen und darnach die nöthigen Correctionen vorzunehmen hat.

Die Versuche, welche mit jenem Apparate von Dumas und Boussingault über die Constitution der Atmosphäre angestellt sind, zeichnen sich durch eine grofse Uebereinstimmung aus (die für den Sauerstoffgehalt gefundenen Zahlen differiren nicht ganz um $^1/_{10}$ Proc.) und diese Methode würde daher kaum etwas zu wünschen übrig lassen, wenn sie weniger complicirt und leichter ausführbar wäre.

Von um so gröfserer Wichtigkeit ist daher Bunsen's Verfahren, welches in der kürzesten Zeit und mit einem sehr einfachen Apparat eine Genauigkeit gewährt, die bis jetzt kaum von einer anderen quantitativen Bestimmung erreicht ist, und wodurch sie auch die eben erwähnten Versuche von Dumas und Boussingault übertrifft.

Bunsen bedient sich des Wasserstoffeudiometers mit Beobachtung aller im Obigen angegebenen Vorsichtsmafsregeln, nur hat das für diese Zwecke bestimmte Instrument gröfsere Dimensionen, als das S. 1053 beschriebene Eudiometer. Es besteht aus einer 1 Meter langen Glasröhre von 25^{mm} innerem Durchmesser, oben mit eingeschmolzenen Platindrähten und der Länge nach mit einer genauen Millimeterscala versehen, deren Werth in Bezug auf die Capacität der Röhre durch eine exacte Calibrirung ermittelt ist. Da das Quecksilber sich darin höchstens nur bis 760^{mm} über dem Niveau der Wanne erheben kann, so braucht man das Rohr auch nur von diesem Punkte bis abwärts zum offenen Ende desselben einzutheilen.

Die zu analysirende Luft wird in einer gewöhnlichen Medicinflasche gesammelt, in die man zur Absorption der Kohlensäure ein Stückchen Kalihydrat gebracht hat, und deren Hals vor der Glasbläserlampe ein wenig ausgezogen ist, so dass er an dieser Stelle leicht mit dem Löthrohr zugeschmolzen werden kann, aber doch weit genug bleibt, um einer feinen Glasröhre den Durchgang zu gestatten. Nachdem man durch ein solches langes feines Röhrchen, welches bis auf den Boden der Flasche geführt ist, die Luft lange genug eingesogen oder mit einem Blasebalge eingeblasen hat, um sie ganz mit der umgebenden Luft zu füllen, wird der Hals zugeschmolzen, und erst unmittelbar vor der Entleerung der Flasche in das Eudiometer unter Quecksilber wieder geöffnet. Von den bei den Ablesungen, der Entwickelung von Wasserstoffgas und der Verpuffung zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln ist bereits S. 1058, 1066 u. 1068 die Rede gewesen.

Welchen Grad der Genauigkeit jene Methode gewährt, beweisen die nachstehenden Zahlenresultate, welche Bunsen bei der Analyse von 10 an verschiedenen Tagen aufgefangenen Luftproben erhalten hat·

Procentgehalt der Luft an Sauerstoff:

		I. Analyse.	II. Analyse.
Januar	9.	20,973% Sauerstoff	20,958% Sauerstoff
	18.	20,928	20,901
	20.	20,923	20,927
	24.	20,921	20,943
	26.	20,927	20,934
	28.	20,928	20,914
	30.	20,889	20,892
Februar	1.	20,840	20,871
	3.	20,925	20,940
	5.	20,937	20,952

Man sieht, dass die einzelnen, von derselben Luft angestellten, Analysen höchstens um $^3/_{100}$ Proc. differiren, und es ist einleuchtend, dass, wenn eine Methode geeignet ist, um die noch immer streitige Frage über die constante Zusammensetzung der Luft zur Entscheidung zu bringen, die endliche Lösung derselben am ehesten von der letzteren Methode erwartet werden darf. Uebrigens vergleiche man den Art. Atmosphäre, im Supplementhefte. *H. K.*

Eugenin (Nelkencamphor), von Bonastre entdeckt. Formel: $C_{20}H_{24}O_4$ oder $C_{24}H_{30}O_5$.

Zusammensetzung (Dumas):

			Berechnet.	Gefunden.
20	At.	Kohlenstoff . . .	1538,0	73,55	72,25
24	»	Wasserstoff . .	149,7	7,21	7,64
4	»	Sauerstoff	400,0	19,24	20,11
			2087,7	100,00	100,00

			Berechnet.	Gefunden.
24	At.	Kohlenstoff . . .	1833,6	72,75	72,25
30	»	Wasserstoff . .	187,2	7,42	7,64
5	»	Sauerstoff	500,0	19,83	20,11
			2520,8	100,00	100,00

Das Eugenin setzt sich aus dem Nelkenwasser in Form gelblicher perlmutterglänzender Blättchen ab, welche einen schwachen Geruch nach Nelkenöl besitzen, geschmacklos sind und sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösen. Salpetersäure färbt es blutroth.

Nach der Analyse von Dumas ist seine Zusammensetzung identisch mit der der wasserfreien Nelkensäure. *H. K.*

Eukairit. Ein Mineral, dem nach Berzelius' Analyse die Formel $Cu_2Se + AgSe$ zukommt. Es hat undeutliche krystallinische Structur, muschligen Bruch und ist meist mit erdigen Theilen gemengt, weshalb sein spec. Gewicht nicht ermittelt werden konnte. Farbe; bleigrau. Glänzend. — Findet sich, zugleich mit Selenkupfer (s. d.) und gediegen Kupfer in einem talkigen serpentinartigen Gesteine, mit Kalkspath verwachsen, in einer verlassenen Kupfergrube (Skrikerum) in Smaland, Schweden. *Th. S.*

Euklas, ein dem Beryll nahe verwandtes Mineral, nach Berzelius' Analyse bestehend aus 43,22 Kieselerde, 30,56 Thonerde, 21,78 Beryllerde, 2,22 Eisenoxyd, 0,70 Zinnoxyd, welche Zusammen-

setzung der Formel $2\,(3\,BeO.\,SiO_3) + 2\,Al_2O_3.\,SiO_3$ entspricht, wenn man bei dieser Berechnung das von v. Awdejew gefundene Atomgewicht der Beryllerde = 158,084 zu Grunde legt, und annimmt, dass die Beryllerde zu den 1- und 1-atomigen Basen gehöre. Die Krystallform des Euklases ist monoklinometrisch (2- und 1-axig). Er findet sich nur krystallisirt. Härte: zwischen Quarz nnd Topas. Sehr spröde und leicht zersprengbar. Stark glasglänzend. Durchsichtig bis halbdurchsichtig. Farbe: licht grünlich und bläulich. — Der Euklas findet sich mit Topas in Chloritschiefer eingewachsen bei Villa ricca in Brasilien. — Sehr wahrscheinlich ist der Euklas unter ganz ähnlichen Umständen gebildet worden wie der Beryll, nur mit dem Unterschiede, dass mehr Kieselerde als bei der Bildung des letzteren vorhanden war. Es wird dies besonders einleuchtend, wenn man die Formel für den Euklas so schreibt: $3\,BeO.\,SiO_3 + Al_2O_3.\,\frac{1}{2}SiO_3$, und sie dann mit der Formel für den Beryll vergleicht, welche $3\,BeO.\,SiO_3 + Al_2O_3.\,3\,SiO_3$ ist. Wäre also zur Sättigung der Thonerde des Euklases 6 mal so viel Kieselerde vorhanden gewesen, als wirklich vorhanden war, so müsste, anstatt Euklas, Beryll entstanden seyn.

Th. S.

Eupatorin, von Righini in *Eupatorium cannabinum* aufgefundene noch zweifelhafte Base. Sie soll erhalten werden, wenn man letzteres mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, die Lösung mit Kalkhydrat fällt und den Niederschlag der Luft aussetzt, bis der Kalk kohlensauer geworden ist. Durch mehrtägige Behandlung desselben mit Alkohol bei 40° bis 50° wird daraus das Eupatorin aufgelöst und bleibt nach Verdunstung des Alkohols als weifses Pulver von bitterem und zugleich stechendem Geschmack zurück. Es ist in Wasser unlöslich, in wasserfreiem Alkohol und Aether löslich, und bildet mit Schwefelsäure ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz [1]).

H. K.

Euphorbiasäure. Bestandtheil der *Euphorbia Cyparissias*, entdeckt von Riegel. Zu ihrer Darstellung wird die von der Wurzel befreite blühende Pflanze mit Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure zerstofsen, der Saft ausgepresst, durch Erhitzen und Filtriren von Chlorophyll befreit, und dann mit Ammoniak vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Verdampfen concentrirt, dann, während sie noch warm ist, mit etwas Salpetersäure und mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich hierauf beim Erkalten eine krystallinische Masse aus, die euphorbiasaures Bleioxyd ist. Man reinigt sie durch Waschen mit kaltem Wasser, löst sie dann in kochendem Wasser auf, und zersetzt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Das gebildete Schwefelblei wird mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann letztere heifs filtrirt, mit thierischer Kohle behandelt, und der langsamen Verdampfung überlassen, wobei die Säure in weifsen, nadelförmigen Krystallen anschiefst. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt sauer, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Mit Kali bildet sie ein leicht lösliches, etwas zerfliefsliches Salz, welches in weifsen Tafeln krystallisirt. Das Natron- und Ammoniaksalz sind ebenfalls leicht löslich und krystallisirbar. Die wässerige Auflösung der Säure giebt mit neutralem und basischem essigsauren

[1]) Magaz. f. Pharm. Bd. XXV. S. 98.

Bleioxyd, mit Barytwasser, salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen weifse Niederschläge. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt, und es ist noch zu ermitteln, ob sie nicht mit einer anderen bekannten Säure identisch ist.

Nach den Versuchen von Riegel ist in dem Safte der *Euphorbia Cyparissias* aufserdem vielleicht eine organische Base enthalten [1]). *Schn.*

Euphorbin, Euphorbiin, s. den folgenden Artikel.

Euphorbium, *Gummi* oder *Resina Euphorbii.*

Der freiwillig ausgeflossene und an den Pflanzen ausgetrocknete Milchsaft verschiedener Arten von Euphorbia, die in Arabien und dem Inneren von Afrika einheimisch sind. Es wird als Arzneimittel gebraucht, und kommt in unregelmäfsigen, nussgrofsen, bestäubten Stücken von schmutzig gelber oder bräunlicher, innen oft weifser Farbe vor, die meistens mit vielen fremdartigen Theilen untermischt, und oft mit Löchern versehen sind, die von den Dornen der Pflanzen, an denen es eintrocknete, herrühren. Es ist geruchlos, entwickelt aber in der Wärme, während es schmilzt, einen angenehmen Geruch. Sein Geschmack ist äufserst scharf und brennend. Es ist leicht zerreiblich und sein Staub erregt heftiges Niesen und Entzündung des Gesichts. Es enthält nach:

	Brandes:	Braconnot:	Laudet:	Mühlmann:	Pelletier:
Harz	43,77	37,0	64,0	54,0	60,8
Cerin	13,70	19,0	—	14,0	14,4
Myricin	1,23				
Caoutschuk	4,84	—	—	3,2	—
Gummi	—	—	23,3	—	—
Pflanzenschleim . .	—	—	—	—	2,0
Aepfelsaures Kali .	4,90	2,0	—	2,0	1,8
» Kalk .	18,82	20,5	—	19,6	12,2
Schwefelsaures Kali .	0,45	—	—	—	—
» Kalk .	0,10	—	—	—	—
Phosphorsaur. Kalk .	0,15	—	—	—	—
Fremde Theile . . .	5,60	13,5	9,3	6,0	—
Wasser	5,40	5,0	—	—	8,0

Pelletier fand aufserdem auch eine geringe Menge ätherisches Oel. Es ist wahrscheinlich, dass das Euphorbium kein Gummi enthält und dass Laudet die äpfelsauren Salze dafür hielt, da die anderen Chemiker kein Gummi fanden.

Das Harz des Euphorbiums bildet eine braune amorphe Masse von süfslichem Geruch. Es ist giftig und zieht auf der Haut Blasen, besteht übrigens aus wenigstens drei verschiedenen Harzen.

Wird seine Auflösung in Alkohol mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so schlägt sich das Alphaharz in Verbindung mit Bleioxyd nieder; das Betaharz bleibt aufgelöst und kann durch Wasser in Verbindung mit Bleioxyd gefällt werden. Das Alphaharz, zu erhalten durch Zersetzen seiner Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Alkohol, ist dunkelbraun, leicht auflöslich in Alkohol und Kalilauge, wenig in Aether. Es schmeckt bitter und scharf, und verursacht ein äufserst heftiges Brennen im Schlunde

[1]) Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. VI. S. 165.

Das Betaharz (auch Euphorbin genannt) erhält man, indem man seine Bleiverbindung wieder in Alkohol auflöst, und das Bleioxyd mit Schwefelsäure ausfällt, worauf es aus der filtrirten Flüssigkeit durch Wasser ausgeschieden werden kann. Es bleibt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als glänzender, spröder, farbloser, in dickeren Lagen gelbrother Firniss zurück. Es schmeckt bitter, etwas scharf. Alkohol löst es leicht, Aether schwierig auf. In Kalilauge ist es löslich, aber das Resinat wird durch einen Ueberschuss von Kali ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme ziemlich leicht auf, auch in verdünnten Säuren ist es etwas löslich. (Buchner und Herberger).

Das Gammaharz des Euphorbiums erhält man nach H. Rose, indem man den in Wasser unlöslichen Theil desselben zuerst mit kaltem Alkohol behandelt, und dann mit siedendem Alkohol auszieht. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten in fast weifsen, häutigen, nicht krystallinischen Massen ab. Es ist etwas schwer löslich in Alkohol; die Lösung schmeckt sehr unbedeutend scharf und röthet nicht Lackmus. Es geht keine Verbindungen mit Basen ein. Bei der Analyse dieses Harzes erhielt Rose Zahlen, die mit der Formel C_{40} H_{66} O_3 nahezu übereinstimmen, wonach es dieselbe Zusammensetzung hätte, wie Betulin. Indessen fand er die Zusammensetzung des von verschiedenen Bereitungen herrührenden Harzes nicht immer gleich, indem mehrere Analysen ihm den Kohlenstoffgehalt um 1½ bis 2 Proc. niedriger gaben, als er nach obiger Formel seyn müsste. Dieses scheint daher zu rühren, dass dieses Harz leicht in eine andere leichter lösliche Modification mit geringerem Kohlenstoffgehalt übergeht. Wenn man nämlich seine Alkohollösung längere Zeit kocht, so scheidet es sich nicht mehr beim Erkalten aus; und diese Lösung giebt, wenn man sie nach dem Kochen verdunstet, eine terpenthinähnliche Masse, die nach längererer Zeit zum Theil fest und opalartig wird, und die ebenfalls einen geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt[1]). *Schn.*

Euphotid ist der Name einer dem Gabbro (s. d.) verwandten Felsart, welche aus einem Gemenge von Saussurit (s. d.) und Smaragdit (s. d.) besteht, und zu den massiven, granitartigen Gesteinen gehört, die von der vulcanischen Schule als eruptive angesehen werden. Man hat den Euphotid bisher im Bacher Gebirge in Steyermark, an den Ufern des Genfer-See's, am Fufse des Mont Rosa, auf Corsica, zu Easton in Pennsylvanien und an noch einigen anderen Orten gefunden. *Th. S.*

Eupion, von Reichenbach entdeckt. Formel: C_5 H_{12}.

Zusammensetzung (Hess):

		Berechnet.	Gefunden.
5 At. Kohlenstoff	382,0	83,62	83,57
12 » Wasserstoff	74,9	16,38	16,41
	456,9	100,00	99,98

Es wird aus dem Theer von der trockenen Destillation organischer Substanzen, am leichtesten und reinsten aus den Destillationsproducten des Rüböls erhalten; ist nach Hess ursprünglich kein Bestandtheil der Brandöle, sondern wird erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf

[1]) Vergl. Rose in Pogg. Ann. Bd. XXXIII. und LIII.

dieselben erzeugt. Rüböl wird bei starkem Feuer aus einer eisernen Retorte destillirt und das zu Anfang und zu Ende übergehende Destillat entfernt. Die übrigen flüchtigen Producte, durch wiederholte Destillation gereinigt, gaben ein dünnflüssiges Oel, welches ohne Anwendung von Reagentien nur mit einem specifischen Gewicht von = 0,77 erhalten werden kann. Durch Destillation dieses Oels mit concentrirter Schwefelsäure und abwechselnder Behandlung mit Kalilauge und salpetersäurehaltiger Schwefelsäure verwandelt es sich in ein Liquidum, welches auf's Neue rectificirt, bei 47° siedet und bei 20° ein specifisches Gewicht = 0,655 besitzt. Das so gereinigte Eupion übertrifft durch seine Leichtflüssigkeit alle anderen Flüssigkeiten. Es hat einen angenehmen Blumengeruch, ist geschmacklos, verursacht auf der Zunge ein Kältegefühl.

Es fühlt sich weder fettig, noch rauh an, ist ein Nichtleiter der Elektricität, neutral, in Wasser unlöslich, aber mit wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, wenig auflöslich in Alkohol von 0,82 spec. Gewicht. Ebenso lässt es sich mit den Aetherarten und einem grofsen Theile der fetten und flüchtigen Oele vermischen. Sein Ausdehnungsvermögen durch die Wärme ist gröfser als das irgend eines andern bekannten Körpers. Sein Volumen soll sich für jeden Temperaturgrad um $1\frac{1}{3}$ Procent vergröfsern. Das Eupion erleidet weder durch längeres Aufbewahren, noch im Lichte eine Veränderung; ebenso wenig wird es von concentrirter Schwefelsäure und den Alkalien angegriffen. Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit, ohne es zu zersetzen.

Aus anderen Brandölen hat Reichenbach ein Eupion mit 169° Siedepunkt und einem spec. Gewichte = 0,74 erhalten, welches mit jenem gleiche Zusammensetzung besitzt. *H. K.*

Euxanthinsäure (Purresäure Stenhouse, Porrisäure Berzelius). Eigenthümliche organische Säure, welche, mit Talkerde verbunden, das sogenannte Purree (s. d.) bildet. Gleichzeitig von Erdmann und Stenhouse entdeckt. Formel der freien sowie der an Bleioxyd gebundenen Säure: $C_{40}H_{32}O_{21}$.

Um die Säure zu gewinnen, wird das Purre zuerst mit Wasser ausgezogen, welches daraus eine braune lösliche Substanz entfernt, der Rückstand durch Sieden mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und die sich abscheidende Säure nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Zur vollkommnen Reinigung wird die Säure zuletzt durch Behandlung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak in Ammoniaksalz umgewandelt, und letzteres, da es in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich ist, so lange damit gewaschen, bis die Flüssigkeit ungefärbt abläuft. Die siedende Lösung des gereinigten Ammoniaksalzes wird mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in seideglänzenden blass strohgelben Nadeln erhalten wird, die man allenfalls nochmals mit Alkohol umkrystallisirt.

Die Euxanthinsäure ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem löslich. Siedender Alkohol löst die Säure sehr reichlich, kalter nur wenig auf. In Aether ist sie ebenfalls löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt sie sich und bildet Euxanthon (s. d.). Stärker erhitzt verbrennt sie leicht mit heller Flamme und Zurücklassung von Kohle. Die Salze der Euxanthinsäure mit den Alkalien sind löslich in Wasser, und von gelber Farbe. In concentrirten Lösungen der kohlensauren Salze ihrer Basen sind sie fast vollkommen unlöslich, daher man sie leicht durch

Auflösen der Säure in concentrirten Lösungen von kohlensaurem Kali oder Ammoniak in der Wärme und Abkühlung der Flüssigkeit krystallisirt erhält. Das Ammoniaksalz $C_{40}H_{32}O_{21} + N_2H_8O + H_2O$ krystallisirt in flachen gelblichen Nadeln, die in Alkohol wenig, in Wasser reichlich löslich sind. Das Kalisalz wird durch Auflösen der Säure in einer warmen Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali, und nachheriges Erkalten in hellgelben Krystallschuppen erhalten, die man mit kohlensaurem Ammoniak abwäscht, um das anhängende kohlensaure Kali zu entfernen. Seine Formel ist: $C_{40}H_{32}O_{21} + KO + H_2O$. Die Salze der Euxanthinsäure mit den Erden und Metalloxyden sind zum grofsen Theile unlöslich oder schwerlöslich in Wasser.

Euxanthinsaure Talkerde. Das euxanthinsaure Ammoniak giebt mit den neutralen löslichen Talkerdesalzen keinen Niederschlag. Mischt man aber eine Lösung von Chlormagnesium mit so viel Salmiak, dass sie durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, setzt diese zu euxanthinsaurem Ammoniak, und fügt noch etwas Ammoniak hinzu, so erhält man einen gelben amorphen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist, dieser verwandelt sich in kurzer Zeit in eine orangenfarbene Gallerte, bis abermals eine Veränderung eintritt, indem die Gallerte verschwindet und in ein glänzend gelbes krystallinisches Pulver sich verwandelt. Bisweilen fallen die Krystalle gröfser aus, und dann erscheinen in der Gallerte Kugeln, aus nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt. Die krystallinisch gewordene Verbindung ist in Wasser nicht mehr löslich. Die Zusammensetzung dieses basischen Niederschlages ist $C_{40}H_{32}O_{21} + 2\dot{M}g$. Es ist der wesentliche Bestandtheil des *Jaune indien*, dessen Talkerdegehalt jedoch wechselnd und in der Regel viel gröfser ist, als der des reinen Salzes. In einer Probe wurden 46 Proc. Talkerde gefunden, während die obige Formel nicht ganz 9 Proc. fordert. Die Farbe des rein basichen Salzes ist viel prächtiger gelb, als die des feinsten *Jaune indien*. Baryt und Kalk bilden mit der Euxanthinsäure gelbe gelatinöse Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen. Bleisalze, Quecksilberchlorid, Zinksalze, Silbersalze geben mit dem euxanthinsauren Ammoniak hellgelbe Niederschläge. Das Kupfersalz ist gelb, in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd unlöslich, in Wasser aber löslich.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Euxanthinsäure entstehen folgende, von Erdmann entdeckte Verbindungen:

Chloreuxanthinsäure bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf die im Wasser suspendirte Euxanthinsäure, wobei 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden. Formel: $C_{40}H_{28}Cl_4O_{21}$. Die Säure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, reichlicher in siedendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten in glänzenden goldgelben Schuppen krystallisirt.

Ihre Salze mit den Erden und Metalloxyden bilden gelbe Gallerten, mit den Alkalien giebt sie lösliche Salze, die aber beim Zusammenbringen mit überschüssigen kohlensauren Alkalien gallertartig sich ausscheiden. In dieser Gallerte erscheinen nach einiger Zeit einzelne mikroskopische Kystralle, und einige Salze, wie z. B. das Ammoniaksalz, werden nach einigen Tagen durchaus krystallinisch. Die Niederschläge mit den Metalloxyden und Erden bleiben amorph.

Bromeuxanthinsäure, worin 4 At. Wasserstoff gegen 4 At.

Digitized by Google

Brom ausgetauscht sind, entsteht durch Schütteln der im Wasser suspendirten Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom, Auswaschen des abfiltrirten gelben Pulvers mit Wasser und kaltem Alkohol, worin die Bromeuxanthinsäure fast unlöslich ist, und Umkrystallisiren des Products mit siedendem Alkohol, aus welchem sich ein Theil der Säure in sehr feinen nadelförmigen goldgelben Krystallen ausscheidet. In der Lösung bleibt ein Theil der Säure aufgelöst, welcher sich beim Abdampfen als amorphe Masse ausscheidet. Letztere Modification ist löslicher in Alkohol als die krystallinische. Die Zusammensetzung beider Modificationen wird durch die Formel $C_{40}H_{28}Br_4O_{21}$ ausgedrückt.

Die Bromeuxanthinsäure liefert gröfstentheils gallertartige Salze. So giebt die Lösung der Säuren in verdünntem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, sogleich eine gallertartige Gerinnung, in welcher anfangs keine Spur von Krystallisation wahrnehmbar ist. Nach und nach wird der Niederschlag krystallinisch. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit kohlensaurem Natron eine steife Gallerte, mit doppelt-kohlensaurem Kali eine käsige Fällung, welche allmälig krystallinisch wird.

Die löslichen Salze der Erden und Metalloxyde geben mit der Lösung des Ammoniaksalzes gelbe gallertartige Niederschläge.

Nitroeuxanthinsäure. Erstes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthinsäure. Die Formel der freien, sowie der an Bleioxyd gebundenen Säure ist: $C_{40}H_{30}N_2O_{23}$, d. h. Euxanthinsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. N_2O_4 ersetzt ist. Nach der Analyse des Bleisalzes ist sie zweibasisch. Die Darstellung der Säure geschieht folgendermafsen. Euxanthinsäure wird mit kalter Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. übergossen. Nach 24 Stunden ist die Säure, ohne dass eine Gasentwickelung stattgefunden hat, in eine körnig krystallinische Masse verwandelt, die man von der überstehenden gelbrothen Flüssigkeit abfiltrirt, und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol reinigt. Die Säure bildet ein blass strohgelbes krystallinisches Pulver, das sich in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol etwas mehr auflöst.

In erwärmtem kohlensauren Ammoniak löst sich die Säure mit gelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als gelbe Gallerte aus. Reines Ammoniak und Kali geben gleichfalls mit der Säure Gallerten.

Mit den Erden und Metalloxyden bildet die Säure im Allgemeinen gelbe, unlösliche oderschwerlösliche Verbindungen, mit dem Eisenoxydul ein braunes Salz. Die Salze der Säure brennen beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung ab.

Kokkinonsäure, Formel: $C_{12}H_6N_2O_9$ (?). Die Säure entsteht, wenn Euxanthinsäure mit Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. erwärmt wird, wobei sie sich auflöst. Nach kurzer Zeit tritt eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe ein, die noch nach der Entfernung vom Feuer fortdauert. Nach dem Erkalten setzt sich die Kokkinonsäure in gelben krystallinischen Körnern ab. Von der Nitroeuxanthinsäure unterscheidet sich dieselbe sehr leicht dadurch, dass sie mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet, von welchen das Ammoniaksalz in kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Das Kalisalz dagegen ist in überschüssigem kohlensauren Kali unlöslich. In Wasser ist das Kalisalz schwer auflöslich. Beim Erhitzen brennen die Salze mit schwacher Verpuffung ab.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Euxanthinsäure bildet sich aufser Euxanthon (s. d. folgenden Art.) noch eine schwefelhaltige Säure, welche Erdmann Hamathionsäure genannt hat. Formel: $C_{14}H_{14}O_{12}SO_3$. Die in der Kälte erhaltene Auflösung der Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure wird mit Wasser verdünnt, und die von dem dabei sich ausscheidenden Euxanthon abfiltrirte saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die neutrale vom schwefelsauren Baryt getrennte Lösung enthält hamathionsauren Baryt aufgelöst. Durch vorsichtiges Abdampfen erhält man das Salz als gummiartigen spröden Rückstand, welcher beim Verbrennen schwefelsauren Baryt hinterlässt. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Lösung des Barytsalzes einen gelben Niederschlag von basisch hamathionsaurem Bleioxyd, dessen Zusammensetzung aber zu wechseln scheint. Durch Zersetzung dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Hamathionsäure als stark saure Flüssigkeit, die vorsichtig abgedampft, als syrupdicke Masse erhalten wird. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung und Schwefelsäure wird frei. Die Alkalisalze der Säure trocknen zu gummiartigen Massen ein, welche nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd Niederschläge geben.

Die Bildung der Hamathionsäure und des Euxanthons aus der Euxanthinsäure ist leicht zu erklären.

2 Euxanthinsäure	C_{40}	H_{32}	O_{21}	
— 2 Euxanthon.	C_{26}	H_{16}	O_8	
	C_{14}	H_{16}	O_{13}	
— 1 Wasser		H_2	O_1	
	C_{14}	H_{14}	O_{12}	
+ 1 Schwefelsäure	C_{14}	H_{14}	O_{12}	SO_3

L. E.

Euxanthon. (Purrenon Stenhouse, Porron Berzelius). Zersetzungsproduct der Euxanthinsäure. Entdeckt von Erdmann und Stenhouse. Formel: $C_{13}H_8O_4$. Man erhält diesen Körper beim Erhitzen der freien Euxanthinsäure oder ihrer Salze in gelben glänzenden Nadeln sublimirt. Reichlicher bildet sich das Product, wenn die Säure nur bis zu 160°—180° erhitzt wird, wobei sie sich unter Entwickelung von Wasser, Kohlensäure und wahrscheinlich noch anderer Gasarten hauptsächlich in Euxanthon verwandelt, ohne dass dieses sublimirt. Von der unzersetzt gebliebenen Euxanthinsäure trennt man das Präparat mittelst verdünntem Ammoniaks, worin die Säure löslich, das Euxanthon aber unlöslich ist. Zuletzt wird es in siedendem Alkohol gelöst, woraus der gröfste Theil beim Erkalten krystallisirt.

Das Euxanthon bildet sich ferner, wenn eine Lösung der Euxanthinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas behandelt wird, sowie durch Behandlung von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Sie löst sich in kalter Schwefelsäure; wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt Euxanthon als gelbweifser Niederschlag daraus nieder, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Das Euxanthon ist ein indifferenter Körper, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem reichlich löslich und krystallisirt aus reinen Lösungen in Gestalt blassgelber glänzender Nadeln oder Blättchen. Vorsichtig erhitzt, lässt es sich unverändet sublimiren. In concentrirtem Ammoniak ist es löslich, beim Verdunsten des Ammoniaks

fällt es unverändert aus der Lösung nieder. In Kalilauge löst es sich leicht. In verdünten Säuren ist es kaum auflöslich. Verbindungen desselben in bestimmten Verhältnissen sind nicht bekannt.

Ein dem Euxanthon correspondirendes Chloreuxanthon $C_{13}Hl_6C_2O_4$, worin 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chloreuxanthinsäure. Es schlägt sich beim Vermischen der sauren Lösung mit Wasser als gelbes Pulver nieder. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es kleine gelbe federartige Krystalle. Ein wahrscheinlich ähnlich zusammengesetztes nicht analysirtes Bromeuxanthon erhält man auf gleiche Weise aus Bromeuxanthinsäure.

Durch Behandlnng des Euxanthons mit Salpetersäure werden folgende Producte gebildet:

Porphyrinsäure, erstes Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthon. Von Erdmann entdeckt. Wird Euxanthon mit kalter Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. übergossen, so zeigt sich zuerst keine Reaction. Nach einiger Zeit tritt ein heftiges Aufschäumen von rothen Dämpfen ein. Man unterbricht dann die Reaction durch Zusatz von Wasser; nach dem Erkalten scheidet sich die Porphyrinsäure als gelbes krystallinisches Pulver ab, das in salpetersäurehaltigem Wasser fast unlöslich, in reinem etwas mit rother Farbe löslich ist. In siedendem Alkohol löst sie sich ziemlich reichlich auf, in kaltem wenig; sie krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in kleinen röthlichgelben Krystallen. Die Salze der Säure sind mehr oder weniger dunkelroth gefärbt. Mit kohlensaurem Ammoniak giebt die Säure ein im Ueberschusse des kohlensauren Ammoniaks unlösliches, auch in reinem Wasser ziemlich schwer lösliches blutrothes neutrales Salz. Wird dieses über 130° erhitzt, so verliert es Ammoniak und wird hellroth. Es verwandelt sich dabei in ein saures Salz, das schwer in kaltem Wasser löslich ist und beim Erkalten der siedend bereiteten Lösung in federartigen hellrothen Krystallen anschiefst. Mit salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbarium, essigsaurem Bleioxyd giebt das Ammoniaksalz rothe Niederschläge, die in vielem Wasser löslich sind. Das Kupferoxyd- oder Silberoxydsalz können aus ihren Lösungen beim Abdampfen krystallinisch erhalten werden. Sämmtliche Salze verpuffen beim Erhitzen. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_{26}H_{10}N_6O_{19}$, die des neutralen Ammoniaksalzes $C_{26}H_{10}N_6O_{19} + N_2H_8O$, das saure Salz ist $2\,\overline{P} + N_2H_8O$.

Oxyporphyrinsäure, zweites Zersetzungsproduct des Euxanthons durch Salpetersäure. Formel: $C_{26}H_{10}N_6O_{20}$. Sie unterscheidet sich von der Porphyrinsäure blofs durch 1 At. Sauerstoff, welches sie mehr enthält. Die Darstellung ist folgende: Man erhitzt Euxanthon mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gew., bis die stürmische Einwirkung beginnt, nimmt dann das Gefäfs vom Feuer und lässt die Einwirkung, welche längere Zeit fortdauert, zu Ende gehen, ohne Wasser zuzusetzen. Nach dem Erkalten scheidet sich die Oxyporphyrinsäure als gelbes krystallinisches Pulver aus, das der Porphyrinsäure sehr ähnlich ist, aber sich von derselben dadurch leicht unterscheiden lässt, dass die Oxyporphyrinsäure ein in überschüssigem kohlensauren Ammoniak leicht lösliches rothes Salz bildet. Hierdurch ist zugleich das Mittel gegeben, sie von der beigemengten Porphyrinsäure zu trennen. Das Ammoniaksalz der Oxypor-

phyrinsäure wird beim Abdampfen der Lösung als körnige krystallinische Masse erhalten, die beim Erhitzen kein saures Salz liefert. Mit den Erden und Metalloxyden bildet die Säure braunrothe, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Sämmtliche Salze verpuffen beim Erhitzen.

Durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. in der Wärme auf Euxanthon sowohl wie auf Euxanthinsäure entsteht die mit der von Will und Böttcher entdeckten Styphninsäure identische Oxypikrinsäure (s. d. Art.). *L. E.*

Euxenit. Als Bestandtheile dieses Minerals ergaben sich 49,66 Tantalsäure (titansäurehaltig), 7,94 Titansäure, 25,09 Yttererde, 6,34 Uranoxydul, 3,14 Ceroxydul (nebst Lanthan und vielleicht auch Didym), 2,47 Kalkerde, 0,29 Talkerde, 3,97 Wasser. Diese Zahlenverhältnisse haben jedoch nur einen approximativen Werth, da die zu Gebote stehende Menge des Minerals nur gering war. Der Euxenit zeigt insofern ein eigenthümliches Verhalten vor dem Löthrohre, als es unmöglich ist, dadurch nach der gewöhnlichen Methode seinen Gehalt an Titansäure und Uranoxydul qualitativ nachzuweisen. Da nämlich sowohl Titansäure als Uranoxydul hauptsächlich durch ihr Verhalten in der reducirend behandelten Phosphorsalzperle erkannt werden, und da erstere Substanz hierbei eine violette, letztere aber eine grüne Farbe giebt, so ist klar, dass hieraus eine Farbenmischung entstehen muss, aus welcher sich durchaus nichts erkennen lässt. In Violett und Grün zusammen sind nämlich alle 3 Grundfarben: Roth, Blau und Gelb enthalten. Werden diese in gröfster Reinheit und in dem richtigen Verhältnisse zusammengemischt, so giebt dies bekanntlich Weifs, sind aber jene Bedingungen nicht erfüllt, so erhält man eine mehr oder weniger schmutzige, unbestimmbare Farbe. Letzteres ist nun wirklich der Fall bei der reducirenden Behandlung des in Phosphorsalz aufgelösten Euxenits. — Das Mineral scheint nur derb, in eingesprengten Körnern, vorzukommen, es hat metallischen Fettglanz, bräunlich schwarze Farbe und ist in feinen Splittern röthlich braun durchscheinend. Spec. Gewicht = 4,60. In seinen äufseren Eigenschaften steht es dem Thorit sehr nahe, jedoch ist es härter als dieser, und ritzt denselben deutlich. Fundort: Jölster im nördlichen Bergenhuus-Amte, Norwegen. — Der Euxenit gehört zu den pyrognomischen Mineralien (s. d.).
Th. S.

Evacuiren s. Luftpumpe.

Evaporiren syn. mit Abdampfen.

Evonymin, von Riederer aus dem fetten Oele der Beeren von *Evonymus europaeus* erhaltene Substanz von unbestimmtem chemischen Charakter. Die Auflösung des Oeles in einer Mischung von Aether und Alkohol wird mit Magnesia zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, und die nach abermaliger Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Masse mit Aether behandelt. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung scheidet sich das Evonymin in gelben warzenförmigen Krystallen ab. Es ist in Wasser unlöslich, besitzt aber dessenungeachtet einen durchdringend bitteren Geschmack [1])
H. K.

---

[1]) Buchner's Repert. XLIV. S. 1.

Excremente oder Darmentleerungen bestehen im Allgemeinen einestheils aus den Ueberresten der Nahrungsmittel, welche während ihres Durchganges durch den Darmkanal nicht aufgenommen wurden, anderntheils aus den Secreten, welche die Schleimhaut und die drüsigen mit dem Darmrohr in Verbindung stehenden Organe liefern. Ihre Zusammensetzung ist daher verschieden, je nach der Beschaffenheit der Nahrungsmittel, deren gröfserem oder geringerem Gehalt an unverdaulichen Stoffen und der Natur der letzteren.

Man erhält diese Ueberreste, wenigstens gröfstentheils, wenn man die Excremente mit Wasser zerreibt und durch Leinwand seiht. Sie bestehen in der Regel aus Pflanzenzellgewebe, Epidermis, Horngewebe, Muskelfasern alter Thiere, Sehnen u. s. w.; nicht selten enthalten sie auch noch Fettgewebe, Amylum und andere assimilirbare Stoffe, die zurückblieben, weil die Nahrungsmittel in übermäfsiger Quantität aufgenommen und deshalb unvollständig verarbeitet wurden.

Die durchgeseihte Flüssigkeit ist trübe und von graugrüner Farbe; sie lässt beim Stehen einen grofsen Theil von aufgeschwemmten Stoffen fallen. Der oben stehende klarere Theil geht nur langsam durch's Filtrum und nimmt hierbei, wahrscheinlich durch die Einwirkung der Luft, allmälig eine braune Farbe an. Diese braune Färbung stellt sich noch rascher ein, wenn man die Lösung verdunstet. Es bedeckt sich hierbei die Oberfläche mit Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Aus dem nach dem Verdunsten erhaltenen Extract nimmt Alkohol einen mit rothbrauner Farbe löslichen Stoff auf, während eine graubraune Substanz zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine braune Substanz von bitterem Geschmack, die mit Schwefelsäure behandelt einen harzartigen Niederschlag giebt. (Bilifellinsäure.)

Sättigt man in dem Rückstande nach Entfernung des Gallenharzes die Schwefelsäure durch Baryt, verdampft und zieht das Residuum mit Alkohol aus, so nimmt dieser eine extractartige Materie von rothbrauner Farbe auf. Diese ist in Wasser und Alkohol löslich, wird durch Säuren höher roth gefärbt, von Zinn-, Blei- und Silbersalzen, sowie von Gerbsäure fast vollständig gefällt. —

Der in Alkohol unlösliche Theil des Wasserextractes, welcher, wie oben erwähnt, als graubraune Masse zurückbleibt, besteht aus geronnenem Schleimstoff, gefärbt durch Gallenpigment.

Der in der wässerigen Lösung aufgeschwemmte Theil der Excremente, welcher sich beim Stehen allmälig absetzt, ist sehr schleimig, verstopft die Poren des Filtrums und trocknet darauf zu einer firnissartigen Masse ein, die in Wasser wieder aufweicht und, namentlich auf Zusatz von Alkali, wieder schleimig wird.

Aether zieht daraus ein grüngefärbtes Fett aus, das zum gröfsten Theil sich verseifen lässt und wenig, in anderen Fällen gar kein Cholesterin enthält.

Alkohol zieht eine mit dem Gallenharz übereinkommende Materie aus.

Nach der Extraction mit Aether und Alkohol lässt sich mit Wasser aus den aufgeschwemmten Theilen der Fäcalstoffe eine gelbliche, in Berührung mit der Luft sich schnell dunkler färbende Materie ausziehen, die in kurzer Zeit in Fäulniss geräth: frisch bereitet ist sie in Alkohol nicht löslich, wird es aber, sobald sie in Zersetzung übergeht;

ebenso wird sie frisch von Galläpfelaufguss kaum getrübt, später stark gefällt. Wird die alkoholische Lösung von Gallenharz mit einer frisch bereiteten Lösung dieses Stoffes vermischt, so entsteht ein graugrüner Niederschlag, der sich ebenso schwer absetzt, wie der, aus welchem beide bereitet wurden. Hieraus glaubt Berzelius schliefsen zu dürfen, dass die Excremente eine unlösliche Verbindung der Bestandtheile der Galle mit anderen, bei der Verdauung hinzugekommenen, enthalte, welche Verbindung durch Alkohol zerlegt werden könne.

Die Art der Umsetzung der Galle während ihres Durchganges durch den Darmkanal ist noch nicht hinreichend erforscht: wahrscheinlich ist, dass das Bilin sich in derselben Weise umwandelt, wie aufserhalb des Organismus, wenigstens spricht hierfür die Anwesenheit des Gallenharzes.

Unverändertes Bilin lässt sich durch die Pettenkofer'sche Probe nur in seltenen Fällen nachweisen.

Der Gallenfarbstoff hat sein charakteristisches Verhalten zur Salpetersäure verloren.

Die relative Menge der Gallenbestandtheile in den Excrementen tritt natürlish um so mehr zurück, je reicher diese an unverdaulichen Speiseresten sind. In den Excrementen der Pflanzenfresser ist sie daher geringer, als in denen der Fleischfresser. Will fand in 18,3 Grm. bei 100° getrockneter Pferdeexcremente nur 0,995 in Alkohol löslicher Materie, in 14,98 Grm. Kuhexcremente nur 0,625.

Die übrigen löslichen Bestandtheile der Excremente sind wenig charakterisirt. Ein Zersetzungsprocess ist in ihnen bald mit Bestimmtheit nachweislich durch die Gegenwart von Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w., bald fehlen diese, und die Excremente zeigen eine neutrale Reaction. Mit Zuckerwasser versetzt veranlassen sie daher bald Gährung, bald dagegen nicht (Liebig).

Der Wassergehalt der Excremente und das relative Verhältniss ihrer Bestandtheile ist sehr wechselnd nach der Art der Nahrungsmittel und deren kürzerem oder längerem Aufenthalt im Darmkanal.

Ebenso veränderlich ist die Menge der feuerbeständigen Salze. Berzelius fand im Wasserextract der menschlichen Excremente 4 Proc. Asche, bestehend aus 26 Proc. Chlornatrium, 22 Proc. kohlensaurem Natron, 13 Proc. schwefelsaurem Natron, 26 Proc. phosphorsaurer Kalkerde und 13 Proc. phosphorsaurer Bittererde. Enderlin fand im Menschenkoth 80,37 Proc. phosphorsaure Kalk- und Talkerde, 7,94 Proc. Kieselsäure, 4,53 Proc. schwefelsauren Kalk, 2,63 zweibasisch-phosphorsaures Natron, 2,09 phosphorsaures Eisenoxyd und 1,37 Kochsalz nebst schwefelsaurem Alkali.

Playfair fand 13,58 Proc. Asche.

Calomelstühle. Nach gröfseren Gaben von Calomel bekommen die Excremente eine lauchgrüne Farbe. Merklein hat in solchen Fällen Schwefelquecksilber aufgefunden. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die intensiv grüne Farbe hiervon abgeleitet werden kann. Simon und Golding Bird konnten wenigstens kein Quecksilber in derartigen Ausleerungen auffinden und schreiben daher die Farbe dem Gallenpigment zu. In ähnlich gefärbten Darmentleerungen, die nach dem Genuss von Marienbader Mineralwasser erfolgten, fand Kersten zweifach Schwefeleisen, welches sich im Darmkanal aus dem kohlensauren Eisenoxydul und dem schwefelsauren Natron des Wassers gebildet hatte. Auch hier wird

die grüne Färbung gewiss nicht allein durch Schwefeleisen zu Wege gebracht.

Excremente des Foetus vergl. Meconium.

Excremente der Vögel vergl. Harn und Guano. *F.*

Excrete nennt man die durch den Lebensprocess im thierischen Organismus unbrauchbar gewordenen Stoffe, die mit Hülfe der drüsigen Secretionsorgane ausgeschieden werden. Es gehören dahin der Harnstoff, die Harnsäure, Hippursäure, Bestandtheile der Galle, sowie die Kohlensäure der Lungen- und Hautausdünstung.

Den in seinen einzelnen Momenten noch dunkeln Process der Abscheidung nennt man die Excretion. *F.*

Exosmose s. Diffusion S. 586, und Endosmose S. 920.

Expansion s. Ausdehnung, Bd. I. S. 603.

Expansivvermögen, Expansibilität, gleichbedeutend mit Ausdehnsamkeit, heifst das Bestreben gasförmiger Körper, bei jedem Grade der Dichtigkeit und bei jeder Temperatur, welche sie besitzen, ihren Raum zu vergröfsern. Der jedesmalige Grad der Stärke dieses Bestrebens eines Gases heifst seine Spannkraft oder Expansionskraft, auch Tension. *B.*

Exsiccator wird eine jede Vorrichtung genannt, um im geschlossenen Raume ohne Anwendung von Wärme und ohne Entfernung der Luft, Flüssigkeiten langsam verdampfen zu lassen, Niederschläge von Körpern zu trocknen, welche beim Erwärmen zersetzt werden, oder um geglühte, pulverförmige Stoffe vor dem Wägen erkalten zu lassen, ohne dass sie hygroskopische Feuchtigkeit anziehen. (s. I. S. 5). Zweckmäfsiger als der Tafel I. Fig. 1 abgebildete Apparat dürfte der Fig. 99. dargestellte Exsiccator seyn. Auf dem flachen Glasteller *BB* steht die Schale *cc*, welche zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure gefüllt ist. In diese stellt man geeignete Gläser, welche den die abzudampfenden oder zu trocknenden Substanzen enthaltenden Gefäfsen zur Unterlage dienen. Bechergläser *dd* mit abgesprengten Boden oder ähnliche Gegenstände können dazu benutzt werden. Die darüber gedeckte Glocke *A* kann, wenn ihr Rand nicht abgeschliffen ist, mit etwas Talg bestrichen werden, um die äufsere Luft vollständig auszuschliefsen. *H. K.*

Fig. 99.

Extract, *Extractum*, nennt man, im allgemeinen Sinne des Wortes, jedes Gemenge von löslichen Körpern, welches insbesondere bei organisch-chemischen Untersuchungen, bei der Analyse von Pflanzen- und Thier-Organismen, zurückbleibt, wenn die bei der Behandlung derselben mit irgend einem flüchtigen indifferenten Lösungsmittel, z. B. Wasser, Alko-

hol, Aether u. s. w. erhaltene Lösung, nachdem sie auf geeignete Weise, namentlich durch Filtration, von den unlöslichen Theilen getrennt ist, durch Verdunstung oder Destillation von dem flüchtigen Lösungsmittel wieder befreit wird. Die Bereitung der Lösung nennt man das Ausziehen oder das Extrahiren, und den bei ihrer Verdunstung bleibenden Rückstand im Allgemeinen Extract, und dieses wiederum, je nach dem Lösungsmittel, Wasserextract, Alkoholextract, Aetherextract, u. s. w. Die durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen löslichen und unlöslichen Theile können wiederum Gegenstand der Extractbereitung mit einem der anderen Lösungsmittel werden, sowohl der Reihe nach, als auch abwechselnd. Dadurch werden die complicirteren Gemenge in immer einfachere getheilt, von denen die letzteren, so weit sie die durch Lösung erhaltenen betreffen, so lange immer noch Extracte genannt werden, als sie wirkliche Gemenge von wenigstens zwei oder mehreren Körpern sind, bis am Ende, entweder durch diese Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln, oder durch Operationen von ganz anderer Art, wie sie die chemische Analyse lehrt, die einfachen, selbstständigen Gemengtheile auftreten, und sich als bestimmte Verbindungen herausstellen.

Im engeren Sinne des Wortes versteht man unter Extract eine durch ihre medicinischen Anwendungen sehr wichtige Reihe von gröfstentheils aus Pflanzen zubereiteten Arzneimitteln, deren Darstellung und Beschaffenheit im Allgemeinen dem entspricht, was im Vorhergehenden angeführt wurde, und die hier einer näheren Betrachtung unterworfen werden sollen.

Die Anzahl dieser Arzneimittel ist ungefähr ebenso grofs, wie die der Arzneipflanzen, von denen gewöhnlich nur die Theile zur Bereitung der Extracte dienen, welche am reichlichsten mit den wirksamen Bestandtheilen derselben ausgestattet sind, also bald Wurzeln, bald Hölzer, Stengel, Kräuter, Blumen, Samen und Rinden. Zur Ausziehung derselben dienen Wasser, Alkohol, Wasser und Alkohol, Aether, Alkohol und Aether, Wein, Essig, je nachdem es die Beschaffenheit der wirksamen Bestandtheile der Pflanzen, sowie die Vorschrift der Pharmakopöen und Aerzte verlangt.

Constitution der Extracte im Allgemeinen. Es ist klar, dass diese Arzneimittel sehr complicirte Gemenge seyn müssen, indem sie alle die Körper enthalten, welche jene verschiedenen Lösungsmittel aus den Pflanzen auszuziehen vermögen, theils weil sie selbst in isolirter Gestalt sich darin auflösen, theils weil sie durch wechselseitige Verbindung und Adhäsion in die Lösung überzugehen fähig sind. Mit welchem Lösungsmittel die Extracte auch bereitet seyn mögen, so enthalten sie stets die Bestandtheile der Pflanzen, deretwegen sie gerade bereitet werden, aber aufserdem noch viele andere, deren Anzahl, Quantität und relatives Verhältniss je nach dem Lösungsmittel den Unterschied und die ungleiche Zweckmäfsigkeit der verschiedenen Arten von Extracten begründen, die nach den Lösungsmitteln Wasserextracte, Alkoholextracte, Aetherextracte u. s. w. genannt werden.

Die Pflanzen enthalten, aufser Wasser und anderen unorganischen Verbindungen, eine grofse Anzahl von organischen Zusammensetzungen, die wir in Rücksicht auf Extracte in drei Gruppen vertheilen können, nämlich 1) die Zellensubstanz oder das Skelett, welches gewöhnlich den gröfsten Theil vom Gewichte derselben ausmacht. Dasselbe ist thera-

peutisch unwirksam, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich und deshalb in keinem Extract enthalten. 2) Körper, die allen Pflanzen gemeinschaftlich sind, wie Stärke, Gummi, Zucker, proteïnhaltige Stoffe (Albumin) u. s. w. Von den löslichen Stoffen der Pflanzen machen sie den gröfsten Gewichtstheil aus, aber sie scheinen an den Wirkungen der Extracte wenig oder keinen Antheil zu nehmen. 3) Körper, die den einzelnen Pflanzen eigenthümlich sind und den geringsten Theil vom Gewicht derselben ausmachen. Ihre Anzahl ist für jede Pflanze nur gering und sie wird oft nur von einem ausgemacht. Aber diese Körper sind die specifisch wirksamen Bestandtheile, und die eigenthümliche Aufgabe der Extractbereitung besteht darin, sie von jenen unwirksamen Stoffen, die nur die Masse vergröfsern und den Gebrauch als Arzneimittel erschweren, durch indifferente Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade abzuscheiden oder zu concentriren. Man könnte dabei leicht auf den Gedanken kommen, dass es am zweckmäfsigsten seyn müsste, diese Abscheidung so weit auszuführen, dass nur die specifisch wirksamen Bestandtheile isolirt erhalten würden, und die Anwendung dieser gegen die der Extracte zu vertauschen, zumal wenn man die allgemeine Erfahrung daneben stellt, dass die Pflanzen nicht in jeder Vegetationsperiode, sowie in Folge ungleicher kosmischer und terrestrischer Einflüsse nicht immer gleichviel von ihren wirksamen Bestandtheilen enthalten. Allerdings ist diesem Gegenstande, vorzüglich in neueren Zeiten, grofse Aufmerksamkeit gewidmet worden, und die vielen Pflanzenbasen und anderen krystallisirbaren indifferenten Pflanzenkörper sind die Trophäen der in dieser Absicht angestellten Untersuchungen. Aber abgesehen von der Weitläufigkeit und den Kosten, womit deren Darstellung gewöhnlich verbunden ist, so hat doch die Anwendung derselben in isolirter Gestalt gelehrt, dass, wenn sie auch in gewissen Fällen specifische, sichere und unersetzbare Heilmittel sind, die Wirkungen in vielen anderen Fällen doch nicht allein auf ihnen beruhen, sondern dass es oft die Verbindung und Mengung derselben mit anderen Körpern zu seyn scheint, woraus die beobachteten wohlthätigen Wirkungen der Arzneipflanzen entspringen. Es wird kein Arzt z. B. das in gewissen Fällen so specifisch und sicher wirkende Chinin in allen Fällen statt der anderen aus Chinarinde dargestellten Arzneiformen, als Extract, Decoct, Infusum, Tinctur gebrauchen wollen. Dazu kommt, dass in einer grofsen Anzahl von Extracten die specifisch wirksamen Bestandtheile mit Eigenschaften ausgestattet sind, die ihre Isolirung von den übrigen noch nicht möglich machten. Die Extracte werden sich daher gewiss für immer als eine höchst wichtige Arzneiform behaupten.

Wir sind noch sehr weit entfernt, alle die Körper zu kennen, welche gemengt und verbunden die verschiedenen Extracte constituiren. Es ist gewiss, dass alle Extracte gemeinschaftliche Bestandtheile enthalten, aber ein jedes hat auch gewisse ihm eigenthümliche. Um einen ungefähren Begriff von ihrer Constitution nach unseren jetzigen Kenntnissen zu bekommen, ist es erforderlich, dass man sich aus den Analysen, welche von den zu ihrer Bereitung angewandten Pflanzen ausgeführt worden sind, zunächst ein Bild entwickelt, welche von den darin aufgefundenen Bestandtheilen, in Folge ihrer Eigenschaften und in Folge des vorgeschriebenen Lösungsmittels und der verlangten Behandlungsweise mit demselben, darin enthalten seyn können. Dabei ist nicht zu vergessen, dass die bis jetzt ausgeführten Analysen noch nicht alle Be-

standtheile derselben, die meisten in noch unrichtigen relativen Gewichtsverhältnissen angeben, und dass sie auch unnatürliche, d. h. durch eine in Folge der Operationen stattgefundene Zersetzung gewisser natürlicher Bestandtheile gebildete Körper umfassen. Auch ist dabei vor allen der Umstand zu berücksichtigen, dass gewisse in dem angewandten Lösungsmittel für sich unlösliche Bestandtheile in Folge von Verbindung und Adhäsion an anderen, für sich darin löslichen in die Lösung übergehen und eben deswegen gleichfalls Bestandtheile der Extracte werden. Die Entwerfung dieses Bildes ist also noch mit so vielen und zum Theil nicht überwindbaren Schwierigkeiten verknüpft, dass es immer nur sehr unvollkommen werden kann. Ein richtiges Bild wird nur aus genauen chemischen Untersuchungen der Extracte selbst, welche bis jetzt gar nicht oder nur sehr unvollständig ausgeführt worden sind, hervorgehen können. Denn der Begriff, zu welchem man durch die Betrachtung der Pflanzenanalysen gelangt, wird nur für die den Extracten verwandten Arzneiformen einigermafsen richtig werden können, nämlich für Decocte, Infusionen und Tincturen, welche die löslichen Bestandtheile der Pflanzen ziemlich unverändert enthalten. Bei ihrer Verdunstung gehen Veränderungen vor, wodurch sich gerade die Extracte von jenen unterscheiden, und diese Veränderungen bestehen theils darin, dass flüchtige Bestandtheile, namentlich ätherische Oele, mit dem Lösungsmittel verdampfen, so dass nur dann, wenn sie nicht sehr flüchtig sind und die Verdunstung sehr vorsichtig geschieht, geringe Reste davon in dem Extracte zurückbleiben, theils darin, dass sich dabei gewisse Bestandtheile in ihrer elementaren Zusammensetzung verändern, so dass wenigstens aus einem Theil derselben neue Bestandtheile der Extracte hervorgehen, die in den Pflanzen nicht vorhanden waren, wie sich dieses aus dem Folgenden ergeben wird.

Alle Extracte sind dunkel gefärbt, gewöhnlich braun oder schwarzbraun und rothbraun, aber auch gelbbraun, grünbraun, roth und schwarz, also um Vieles dunkler, als die Vegetabilien, aus denen sie bereitet wurden. Mit demselben Lösungsmittel, durch welches sie extrahirt sind, bilden sie zwar ziemlich leicht wieder eine neue Lösung, aber diese ist eben so dunkel gefärbt und viel dunkler, als die ursprüngliche; in den meisten Fällen bleibt bei der Wiederauflösung eine nicht unbedeutende Menge eines dunkel gefärbten pulverförmigen Körpers zurück, der jedoch nicht ganz unlöslich und deshalb einem Theil nach in die neue Lösung übergegangen ist, und deren dunklere Farbe bewirkt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich, wenn man die neue Lösung eindampft und den Rückstand wieder auflöst, und dies soll so lange fortdauern, bis das Extract in jene unlöslichen Körper und in eine farblose Lösung von Salzen und dauerhaften organischen Verbindungen, als Zucker, Gummi, u. s. w. verwandelt worden ist. Die Leichtigkeit, mit welcher dies geschieht, ist jedoch bei den verschiedenen Extracten sehr ungleich. Bei Extracten, die viele Gerbsäure enthalten, tritt dieser Punkt sehr bald ein, bei manchen anderen dürfte jenes Endresultat vielleicht nie ganz erreicht werden, wenigstens gelangt man dabei sehr bald dahin, dass sich die neuen Lösungen zwar jedesmal etwas dunkler gefärbt zeigen, aber dass sich die durch deren Verdunstung wieder erhaltenen Extracte vollständig auflösen, nachdem im Anfange nur sehr wenig von dem unlöslichen Körper daraus erhalten worden ist. Diese Erscheinung kann noch nicht genügend erklärt werden, weil wir nicht alle die Körper kennen, welche

die Extracte constituiren, und vorzüglich, weil diese unlöslichen Körper in Rücksicht auf ihre Entstehung und Natur noch zu wenig untersucht worden sind. Inzwischen scheinen dieselben durchgängig Gemenge zu seyn, deren Beschaffenheit für jedes Extract verschieden ist; daher hat ihnen Berzelius den gemeinschaftlichen Namen Extractabsatz (*Apothema*) gegeben.

Jene Extractabsätze sind also Bestandtheile aller Extracte. Ihre Bildung scheint einen zweifachen Grund zu haben. Zum Theil können sie nämlich von gewissen natürlichen Bestandtheilen der Pflanzen ausgemacht werden, die an und für sich in den Lösungsmitteln, womit die Extracte bereitet werden, unlöslich sind, aber in Folge einer losen Verbindung mit den löslichen Bestandtheilen in die ursprüngliche Lösung übergehen, und dann bei deren Verdunstung jene Verbindung aufgeben, eine gröfsere Cohärenz annehmen, und deshalb bei der Wiederauflösung, ohne eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung erlitten zu haben, ungelöst zurückbleiben. Jedes Wasserextract z. B. enthält in Wasser unlösliches Harz, jedes Alkoholextract in Alkohol unlösliches Gummi, u. s. w. Dass auf diese Weise natürliche Pflanzenstoffe Bestandtheile der Extractabsätze werden können, zeigt z. B. augenscheinlich das Opiumextract, welches sehr oft abwechselnd aufgelöst und wieder abgedampft werden kann, und jedes Mal einen Absatz zurücklässt, der unverändertes Narkotin enthält. Inzwischen weisen alle bis jetzt an diesen Extractabsätzen beobachteten Verhältnisse deutlich aus, dass sie überall der Hauptsache nach Zersetzungsproducte sind, entstanden theils durch wechselseitige chemische und katalytische Einwirkung der in der Lösung vorhandenen natürlichen Pflanzenstoffe auf einander, theils und vorzüglich durch die zerstörende Einwirkung der Luft auf dieselben. Gewiss erstreckt sich diese Zersetzung nicht blofs auf einen Bestandtheil der Lösung, wie man dies früher glaubte, wo ein eigener, allen Pflanzen gemeinschaftlicher Bestandtheil angenommen wurde, den Vauquelin Extractivstoff (s. d. Art.) nannte, sondern unstreitig auf mehrere zugleich, theils auf solche, die in Bezug auf therapeutische Wirkungen keine Bedeutung haben, theils und vorzüglich auf die wirksamen Bestandtheile, da die Erfahrung gelehrt hat, dass gerade sie die am leichtesten zersetzbaren Pflanzenkörper sind, und dass die Extracte um so unwirksamer sind, je weiter eine solche Zersetzung darin vor sich gegangen ist. Dass bei diesen Zersetzungen die Luft eine Hauptrolle spielt, und weniger die zur Verdunstung angewandte Wärme, ergiebt sich schon deutlich daraus, dass die Extracte um so heller gefärbt erscheinen, je mehr bei ihrer Bereitung die Luft abgehalten wird. Auch hat Saussure durch Versuche gezeigt, dass bei der Bildung der Extractabsätze fortwährend Sauerstoff absorbirt und in ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäuregas verwandelt wird, und dass die Körper, welche auf diese Weise Kohlenstoff verlieren, sich auf der anderen Seite dadurch in kohlenstoffreichere, gefärbte und unlösliche Extractabsätze verwandeln, dass Wasserstoff und Sauerstoff in Gestalt von Wasser aus ihnen austritt, wodurch sich Vauquelin's Theorie über die Bildung eines oxydirten Extractivstoffs, von dem die Extractabsätze überall ausgemacht werden sollten, als unrichtig herausstellte.

Demnach kommt die Bildung der Extractabsätze in der Hauptsache mit der sogenannten Verwesung überein, deren Producte (Humin,

Huminsäure, Ulmin, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure u. s. w.) auch eine solche Aehnlichkeit mit den Extractabsätzen darbieten, dass man wohl anzunehmen berechtigt ist, dass Körper dieser Art, welche auf der Grenze des organischen Gebietes stehen, in allen jenen Absätzen die Hauptrolle spielen. Wir wissen ferner, dass sich diese letzten Glieder des organischen Reiches begierig mit elektronegativen Körpern vereinigen, so dass z. B., wenn man sie in Alkalien auflöst und diese Lösung mit einer Säure fällt, sie sich mit einem gewissen Theile dieser Säure verbunden niederschlagen und in Folge davon sauer reagiren. Man hat also auch Grund anzunehmen, dass sie in Gestalt von solchen Verbindungen die Bestandtheile der Extractabsätze bilden, und dass überhaupt die Verschiedenheiten, welche sich an den aus verschiedenen Extracten erhaltenen Absätzen zeigen, aus der Ungleichheit jener Endglieder sowohl als der damit verbundenen elektronegativen Körper entspringen. So besitzen die Absätze aus den Extracten der Chinarinde und der Tormentillwurzel, welche Chinaroth und Tormentillroth genannt worden sind, Eigenschaften, die sie als Verbindungen der den Stammpflanzen eigenthümlichen Gerbsäuren mit aus denselben Säuren entstandenen Zersetzungsproducten charakterisiren.

Bereitung. Für die Darstellung guter und wirksamer Extracte gelten im Allgemeinen folgende, zum Theil aus dem Vorhergehenden sich von selbst herausstellende Momente: 1) Müssen nur gesunde Pflanzen und dieselben in der Vegetationsperiode dazu angewandt werden, in welcher sie die wirksamen Stoffe in der gröfsten Quantität enthalten. 2) Ist das richtige Lösungsmittel anzuwenden, d. h. das, welches nicht allein alle wirksamen Bestandtheile auszieht, sondern auch alle überflüssigen und bei der Verdunstung und Aufbewahrung nachtheilig werdenden Körper ungelöst zurücklässt. 3) Muss zur Ausziehung von dem Lösungsmittel so wenig wie möglich angewandt werden, um dadurch die Zeit der Verdunstung, oder was ebenso viel sagen will, die Dauer der dabei auf eigene Kosten stattfindenden und der durch die Luft bedingten Veränderung zu verkürzen. 4) Ist die Lösung genau bis zu der richtigen, von den Vorschriften geforderten Consistenz zu verdunsten. 5) Muss bei allen zur Bereitung der Extracte vorkommenden Operationen die Luft so viel wie möglich abgehalten werden. 6) Sind alle dabei vorkommenden Operationen so rasch wie möglich auszuführen, sowohl um den verändernden Einfluss der Luft als auch die freiwillige Zersetzung der gelösten organischen Körper möglichst zu vermeiden. 7) Müssen angemessene Gefäfse angewandt werden, d. h. solche, die auf die Extracte keinen nachtheiligen Einfluss haben.

Aber Alles, was in diesen Beziehungen zu leisten wäre, konnte noch nicht von allen Pharmakopöen aufgenommen werden. Die Aerzte machen dabei auch ihre Erfahrung geltend, und verlangen die Extracte auf die Weise bereitet, wie sie sich einmal als Arzneimittel bewährt haben. Von zweckmäfsiger bereiteten und deshalb mit relativ gröfseren Quantitäten der wirksamen Bestandtheile der Pflanzen versehenen Extracten müssen erst andere Dosen ausgemittelt werden, was in der praktischen Heilkunde allerdings seine grofsen Schwierigkeiten hat. Uebrigens sind manche Verbesserungen allmälig in neuere Pharmakopöen aufgenommen worden, wodurch denn die Aerzte gezwungen wurden, sich allmälig daran zu gewöhnen. Um überhaupt dem Arzte durch gleiche Mittel gehörige Sicherheit zu gewähren, müssen Extracte, gleich-

wie alle anderen Mittel, durchaus streng nach den Vorschriften der Pharmakopöen bereitet werden, mögen diese Vorschriften einer Verbesserung fähig seyn oder nicht. Inzwischen weichen die Vorschriften, nach denen sich also hier Alles richten muss, in den verschiedenen Pharmacopöen so vielseitig ab, dass hier nur die allgemeinen Verhältnisse dargestellt werden können, damit alle in den Pharmakopöen kurz abgefassten Vorschriften vollkommen verständlich werden.

Zur Bereitung der Extracte sind Gefäfse von Glas, Porzellan, Steingut, Zinn und Silber am zweckmäfsigsten, aber wegen der grofsen Quantitäten, welche häufig bereitet werden müssen, wenigstens für die ersteren Operationen meistens nicht ausreichend. Gröfsere Gefäfse von Eisen sind deshalb nicht brauchbar, weil sich das Eisen leicht oxydirt und als Oxyd in Verbindung mit den Pflanzensäuren den Extracten mittheilt, so dass sie, in Folge der fast allgemein darin vorkommenden Gerbsäure eine unnatürlich dunkle und selbst ganz schwarze Farbe erhalten. Gröfsere Gefäfse von Kupfer ertheilen, auch wenn sie ganz blank gescheuert worden sind, den Extracten einen Kupfergehalt, der bei ihrer Anwendung nachtheilig werden muss. Aber sie werden brauchbar, wenn sie mit bleifreiem Zinn vollkommen überzogen sind. Für die Ausziehung der Vegetabilien, vorzüglich im Grofsen, sind Gefäfse von Holz im hohen Grade empfehlenswerth, nur ist dabei zu beachten, dass nicht alle Vegetabilien in einem und demselben Gefäfse ausgezogen werden dürfen, sondern dass für alle stark riechenden, schmeckenden und färbenden Vegetabilien besondere Gefäfse von Holz angewandt werden müssen, damit jedes Extract seine Eigenthümlichkeit im Geruch, Geschmack und Farbe behalte.

Die Bereitung der Extracte selbst theilt sich in mehrere auf einander folgende Operationen:

1) Das Ausziehen oder Extrahiren. Ursprünglich geschah dieses bei allen Extracten einfach durch wiederholtes Auskochen mit dem vorgeschriebenen Lösungsmittel, aber nach den jetzigen Vorschriften je nach der Beschaffenheit der Vegetabilien und je nach dem Lösungsmittel bald durch Auskochen, bald durch Infusion, Maceration oder Digestion. Für diese Operationen werden die Vegetabilien angemessen zerkleinert, so dass die Lösungsmittel den aufzulösenden und in den Behältern derselben eingeschlossenen Bestandtheilen gehörig zugänglich sind. Die Art und der Grad der Zerkleinerung richtet sich nach der Beschaffenheit der Vegetabilien und wird in den Vorschriften für die einzelnen Extracte speciell angeführt. Meistens reicht ein gröbliches Zerschneiden hin, in anderen Fällen, namentlich bei harten Vegetabilien, muss das bei Samen und ähnlichen Gegenständen übliche Zerquetschen im Mörser noch darauf folgen. Für die Verdrängung müssen die Vegetabilien selbst gröber oder feiner zu Pulver zerstofsen werden. — Alle Extracte, bei deren Ausziehung das Lösungsmittel warm angewandt wird, heifsen warm bereitete Extracte (*Extracta calide parata*), die, bei denen dies in gewöhnlicher Lufttemperatur geschieht, kalt bereitete Extracte (*Extracta frigide parata*). —

Das Auskochen ist fast nur bei Wasserextracten üblich, und man hält es bei allen dichten und harten Vegetabilien, namentlich Hölzern und Rinden, für erforderlich. Diese Substanzen werden zerschnit-

Digitized by Google

ten und zerquetscht, meistens 3- bis 4mal nach einander, jedes Mal mit ungefähr der 16fachen Gewichtsmenge Wassers bis zur Hälfte eingekocht. Gewöhnlich geschieht dies in einem offenen Kessel über freiem Feuer, aber zur Vermeidung des Einflusses der Luft gewiss viel zweckmäfsiger in einer verzinnten kupfernen Destillirblase mit aufgesetztem Helm (wobei man oft Gelegenheit hat, die dem abdunstenden Wasser folgenden ätherischen Oele zu gewinnen), oder, vorzüglich bei gröfseren Quantitäten, in einem nach Trommsdorff's[1]) Vorschrift eingerichteten, cylindrischen Kochfasse, welches oben mit einem gut schliefsenden Deckel versehen ist, und unten, etwa ½ Fufs hoch vom Boden, einen zweiten mit vielen kleinen Löchern versehenen Boden hat, auf den die auszuziehenden Vegetabilien gelegt werden. Der Raum zwischen beiden Böden wird mit Wasser gefüllt und durch ein kupfernes Rohr mit einer Destillirblase, in welcher Wasser während der Operation in lebhaftem Sieden erhalten wird, oder mit einem Beindorff'schen Apparate (s. Thl. I., S. 711) in wasserdampfdichte Verbindung gesetzt. Die Destillirblase ist zu diesem Zweck mit einem platten Aufsatz, anstatt des Helms, versehen, von dem das Rohr ausgeht, und welcher mit wenigstens 80 Pfd. beschwert wird, um dem Drucke der Wasserdämpfe widerstehen zu können. Sobald das Wasser in dem unteren Raume des Fasses durch die Wasserdämpfe in's Sieden gekommen ist, schüttet man die zerkleinerten Vegetabilien hinein, und auf dieselben Wasser bis zu ihrer völligen Bedeckung, auf ein Mal, wenn dasselbe siedend, allmälig, wenn es kalt ist. Dann wird der Deckel aufgelegt und das Einströmen der heifsen Wasserdämpfe in den untern Raum, wodurch denn bald die ganze Masse in's Sieden kommt, so lange unterhalten, als man es für zweckmäfsig erachtet.

Die Infusion, welche ebenfalls bei Wasserextracten angewandt wird, reicht vollkommen hin bei allen weichen oder leicht erweichenden Vegetabilien, namentlich bei Kräutern und Blumen. Schon Guibourt zeigte, dass von mehreren Vegetabilien, welche gewöhnlich ausgekocht werden, durch Infusion die Extracte in gröfserer Quantität und besserer Qualität erhalten werden. Mohr[2]) hat sie in den meisten Fällen nicht allein vollkommen ausreichend, sondern auch überhaupt viel zweckmäfsiger gefunden, weil eine genügende Erschöpfung der Vegetabilien mit einer viel kleineren Quantität von dem Lösungsmittel durch sie erreichbar ist, wenn man sie in einem Fass vornimmt, welches ungefähr dieselbe Einrichtung, wie das vorhin angeführte Kochfass hat. In diesem werden die angemessen zerkleinerten Vegetabilien bis zu ihrer Bedeckung mit siedendem Wasser übergossen und nach Verschliefsung mit dem Deckel 24 Stunden lang in Ruhe gelassen. Bei gröfseren Quantitäten ist die Masse dann gewöhnlich noch so warm, dass sie kaum mit den Händen angefasst werden kann. Nach Abscheidung der dabei gebildeten Lösung wird dieselbe Operation mit neuem siedenden Wasser wiederholt. Wittrin[3]) findet es zweckmäfsig, den durchlöcherten Boden mit einem feuchten wollenen Tuche zu bedecken, um gleich eine colirte Lösung zu erhalten, die angefeuchteten Vegetabilien darin eine Nacht hindurch mit einem runden Brett belegt und mit Steinen beschwert ruhig stehen zu lassen, dann die so ausgedrückte Lösung abzuzapfen, und nun erst die Infusion mit sie-

---

[1]) Dessen Lehrb. d. Pharm. 3. Aufl. S. 723. [2]) Ann. d. Pharm. XXXI. S. 235.
[3]) Ann. d. Pharm. XXII. S. 85.

dendem Wasser auf die Weise vorzunehmen, dass dasselbe zwei bis drei Male nach einander bis zur Bedeckung darauf gegossen und jedes Mal nach ¼ bis ½ Stunde wieder abgezapft wird.

Die Maceration wird nur bei einigen wenigen Wasserextracten, den sogenannten kalt bereiteten Extracten, angewandt, aus Vegetabilien, von denen auch warm bereitete Extracte im Gebrauch sind. Sie besteht darin, dass man die gröblich zerstofsenen Vegetabilien mit etwa 12 Thln. kalten Wassers übergiefst und 48 Stunden lang damit unter öfterem Umrühren in Berührung lässt. Nach Abscheidung der Lösung wird dieselbe Behandlung mit der Hälfte Wassers noch einige Male wiederholt.

Die Digestion wird bei allen Extracten angewandt, zu deren Ausziehung flüchtige und kostbare Lösungsmittel, als Alkohol, Aether, Wein angewandt werden sollen. Man wählt dazu Glaskolben und für gröfsere Quantitäten eine Destillirblase, worin die gehörig zerkleinerten Vegetabilien mit der vorgeschriebenen Menge des Lösungsmittels übergossen und digerirt werden. Nach Abscheidung der Lösung wird dieselbe Operation so oft wiederholt, als die Vorschrift verlangt. Um die Verdunstung möglichst zu verhindern, werden die Glaskolben mit feuchter Blase überbunden, in die man zur Vermeidung des Platzens mit einer Nadel ein kleines Loch sticht; die Destillirblase wird, um den etwa abdunstenden Theil wieder zu gewinnen, durch den Helm mit der ihr zugehörigen Kühlgeräthschaft in Verbindung gesetzt.

2) Die Abscheidung der Lösung. Nach vollendeter Einwirkung der Lösungsmittel muss die mit denselben gebildete Lösung von den ungelösten Theilen der Vegetabilien abgeschieden werden. Dies geschieht zunächst dadurch, dass man sie durch einen Korb, Spitzbeutel oder Seihetuch, und wenn die Bereitung derselben in dem vorhin angeführten Fasse geschah, durch den unten an demselben angebrachten Zapfen davon abfliefsen lässt. Den darin zurückbleibenden Theil sucht man darauf durch Pressen der Masse herauszubringen, was meistens in den kleinen Pressen der Apotheker, in kleinen Quantitäten nach einander, in sogenannten Pressbeuteln vorgenommen wird. Diese Auspressungsmethode genügt allerdings für kleinere Quantitäten, aber bei gröfseren ist sie nicht allein sehr zeitraubend, sondern auch mit dem Uebelstande verbunden, dass die Lösungen unnöthig lange Zeit dem verändernden Einflusse der Luft ausgesetzt werden. Geschieht das Ausziehen in dem vorhin angeführten Fasse, so kann darin nach Mohr auch das Auspressen der ganzen Masse auf ein Mal ganz einfach auf die Weise ausgeführt werden, dass man das Fass auf einen niedrigen Tisch oder Block stellt, von dem zwei starke Pfeiler an beiden Seiten des Fassees aufsteigen, die oberhalb desselben mit einem starken Querbalken verbunden sind. Durch letzteren geht eine hölzerne Schraube, welche man auf die feuchten Vegetabilien, nachdem sie mit einem runden, den Raum des Fasses möglichst genau einnehmenden Brett bedeckt worden sind, wirken lässt. — Das Auspressen der Lösung ist eine sehr wesentliche Operation, nicht blofs um den zurückgebliebenen Theil der Lösung zu bekommen, sondern vor allen, um mit einer geringeren Menge von dem Lösungsmittel die Vegetabilien genügend auszuziehen. Geschieht es nämlich nicht, wie gewöhnlich, erst nach der letzten Behandlung mit dem Lösungsmittel, sondern nach jeder einzelnen, so reichen, wie Mohr gezeigt hat, meistens zwei Behandlungen so vollkommen zur Erschöpfung der Vegetabilien hin, dass eine dritte weder

die Mühe lohnt, noch zweckmäfsig ist, weil durch die dabei erhaltene Lösung die beiden ersteren nur verdünnt werden würden.

3. Das Klären der Lösung. In den, bei den vorhergehenden Operationen erhaltenen Lösungen sind gewöhnlich viele ungelöste gröbere und feinere Theile der Vegetabilien suspendirt, welche daraus entfernt werden müssen. Die gröberen Theile werden durch ein Seihetuch oder Spitzbeutel von Flanell oder Leinwand, die feineren durch Filtration durch Löschpapier oder auf die Weise abgeschieden, dass man sie in einem bedeckten, cylindrischen Gefäfse sich zu Boden setzen lässt und dann die klar gewordene Lösung davon abgiefst, sei es durch einen Heber oder durch einen unten an dem Gefäfse angebrachten Zapfen.

Es ist klar, dass durch diese fast noch überall vorschriftsmäfsigen und üblichen Operationen immer nur sehr verdünnte Lösungen erhalten werden, und dass sowohl die Bereitung derselben, als auch die nun noch übrige Operation, welche deren Verdunstung betrifft, nicht allein viel Zeit und Kosten veranlassen, sondern auch eine lange Dauer des verändernden Einflusses der Wärme und der Luft herbeiführen. Die Abstellung dieser Uebelstände war daher schon lange der Gegenstand von Untersuchungen, aus denen vielfache Vorschläge hervorgegangen sind, die wir hier zusammenfassen, weil allen ein und dasselbe Princip zu Grunde liegt, nämlich die Ausziehung der Vegetabilien mit einer ungleich geringeren Menge von dem Lösungsmittel zu bewirken und damit gleichzeitig auch die Abscheidung und Klärung der Lösung zu verbinden. Alle Extracte lassen sich mit jeder beliebigen Quantität des Lösungsmittels, durch welches sie ausgezogen werden, vereinigen, und bilden schon mit sehr wenig, z. B. mit der halben oder gleichen Gewichtsmenge desselben, eine flüssige Lösung. Es ist ferner lange bekannt gewesen, dass lösliche Körper die Lösung anderer schwer- oder unlöslicher Stoffe, in Folge von Verbindung und Adhäsion, um so mehr bewirken, je concentrirter die Lösung der ersteren selbst ist. Aus diesen Thatsachen folgt schon von selbst, dass durch eine sehr kleine Menge des Lösungsmittels die Auflösung der Bestandtheile, welche das Extract bilden sollen, nicht allein ebenso gut, wie durch eine gröfsere Menge davon, sondern selbst noch vollständiger geschieht, und also dadurch eine gröfsere Ausbeute an Extract erhalten werden muss. Auf diese Verhältnisse stützen sich die vielen in neueren Zeiten und in den letzteren Jahren vorzüglich in Frankreich angestellten Versuche, und es fehlt nicht an Vorschlägen, sie auf die Verbesserung in der Bereitung der Extracte zweckmäfsig in Anwendung zu bringen. Diese Versuche scheinen nicht allein jene Verhältnisse zu bestätigen, sondern auch auszuweisen, dass die Lösungsmittel die angeführte Wirkung in viel mehr Fällen, als man bisher glaubte, schon in der Kälte ausüben; aber in welchen Fällen die Unterstützung von Wärme erforderlich ist, muss noch bestimmter nachgewiesen werden.

Alle Vorschläge kommen darauf zurück, die getrockneten und je nach ihrer Natur gröber oder feiner pulverisirten Vegetabilien mit nur so viel oder wenig mehr von den Lösungsmitteln in eigens dazu ausgedachten Apparaten zu tränken und sie darauf so lange damit zu maceriren oder digeriren, als es die Natur der zu lösenden Körper erfordert, so dass die dabei entstehende Lösung ungefähr den natürlichen Pflanzensäften und die ganze Masse einem frisch zerquetschten Kraut

ähnlich wird. Es handelt sich also dann nur noch darum, diese concentrirte Lösung vollständig von den ungelösten Theilen abzuscheiden. Giese[1]) und Cadet de Gassicourt bewirken dies, wie bei den Saftextracten, durch einfaches Auspressen. Aber da hierbei viel davon zurückbleibt, was wegen der Concentration der Lösung von Bedeutung ist, so sind viele sehr sinnreiche Auswege erfunden, die wir hier, da sie alle ein und dasselbe bezwecken, unter dem gemeinschaftlichen Namen der

Verdrängung zusammenfassen, wiewohl sie nicht alle diesen Namen führen, und welche darin bestehen, dass die concentrirte Lösung durch den Druck der Luft oder einer neuen Portion des Lösungsmittels oder durch den Druck von beiden zugleich herausgedrückt wird.

In allen Fällen erreicht man dies am zweckmäfsigsten durch cylindrische, unten und zuweilen auch oben enger ausgehende und, damit auch die Maceration und Infusion selbst darin vorgenommen werden kann, unten und oben angemessen verschliefsbare Gefäfse (Verdrängungsgefäfse) von Glas, Porzellan, Zinn, verzinntem Eisenblech oder Holz. Trichterförmige oder ovale Gefäfse sind, wie leicht einzusehen, für diesen Zweck sehr wenig geeignet. Da, wo ihre untere Verengung beginnt, sind sie mit Baumwolle, einem Schwamm oder mit einem anderen porösen indifferenten Stoff verstopft, häufig auch mit einem siebartig durchlöcherten Boden versehen, auf den man genau einpassende runde Scheiben von Tuch oder vielfach doppeltem Löschpapier legt. Auf diesem porösen Verschlusse ruht die Masse, aus welcher die Lösung verdrängt werden soll. Sie wird bis zu einem gewissen Grade, der nach der Ungleichheit der Masse verschieden ist, gleichmäfsig darauf zusammengedrückt, und es gehört einige Uebung dazu, dies in den verschiedenen Fällen immer so zu treffen, dass die Verdrängung möglichst vollständig geschieht und weder durch zu grofse Dichtigkeit noch zu grofse Lockerheit der Masse erschwert wird.

Soll die Verdrängung durch den Druck der Luft geschehen, so muss das Verdrängungsgefäfs mit einer Vorrichtung in luftdichte Verbindung gebracht werden, welche, entweder durch Saugen von unten, oder durch Druck von oben, Luft durch die mit der Lösung durchtränkten Vegetabilien zu treiben im Stande ist, und welche aufserdem einen Recipienten zur Aufnahme der Lösung enthält. Da die Luft nicht in die mit Flüssigkeit getränkten Stoffe eindringen kann, so muss sie die Lösung nothwendiger Weise vor sich her treiben. Zu dieser Verdrängungsweise sind also die Saugpumpen oder Druckpumpen erforderlich. Kop hat sie dadurch zu ersetzen gesucht, dass er den Recipienten mit dem Verdrängungsgefäfse in luftdichte Verbindung setzt, nachdem daraus die Luft durch das Gas des zur Ausziehung angewandten Lösungsmittels ausgetrieben und er selbst luftdicht verschlossen ist. Durch die in Folge der Abkühlung stattfindende Condensation entsteht darin ein luftverdünnter Raum, welcher nun wie eine Saugpumpe wirkt, wenn man das bis dahin unten mit einem Hahn geschlossene Verdrängungsgefäfs öffnet. — Die bekannteste hierher gehörige Vorrichtung gab Dr. Romershausen[2]) an, und ist nach ihm

---

[1]) Scheerer's Nordische Annal. I. S. 468.

[2]) Schweigg. N. J. IV. 166, und Buchn. Repert. XIII. 378.

die Romershausen'sche Luftpresse (s. Presse) genannt worden[1]).

Soll die Verdrängung durch dasselbe Lösungsmittel bewirkt werden, so bringt man auf die damit bereits macerirten oder digerirten Vegetabilien eine neue Schicht der nämlichen Flüssigkeit, welche dann in Folge ihrer Schwere durch dieselben hindurchzudringen strebt und also zunächst die Lösung austreibt und ersetzt. Die bei diesem Durchgange der Lösung zunächst folgenden Schichten des verdrängenden Lösungsmittels nehmen den etwa ungelöst gebliebenen Rest der löslichen Theile auf und führen ihn durch den Druck der oberen Schichten der Lösung nach, so dass die Vegetabilien, wenn die verdrängende Schicht sehr hoch ist, oder bei geringerer Höhe durch wiederholte Erneuerung ganz erschöpft werden. Der Graf Real[2]) schraubt auf das Verdrängungsgefäfs eine wenigstens 12 Fufs hohe Röhre zur Aufnahme des verdrängenden Lösungsmittels. Diese Einrichtung wird die Real'sche Presse (s. Presse) genannt. Man hat ihr den Vorwurf gemacht, dass sie im Winter bei Frostkälte nicht zu Wasserextracten, auf die sie vorzüglich berechnet ist, gebraucht werden könne. Dieser Einwurf ist ohne Bedeutung. In einem Laboratorium, worin gearbeitet wird, erniedrigt sich die Temperatur nicht wohl unter 0°. Dadurch, dass in Folge der hohen Säule ein kräftigerer Druck ausgeübt und also eine viel raschere Verdrängung der Lösung erreicht wird, ist sie gewiss zweckmäfsiger, als wenn man die Verdrängung durch niedrige, öfter erneuerte Schichten von dem Lösungsmittel zu bewirken sucht, wie dies in den neueren Vorrichtungen von Boullay, Robiquet, Boutron, Quibourt, Voget u. m. A. der Fall ist. Diese Art der Verdrängung hat die gröfste Aehnlichkeit mit unserer schon lange gebräuchlichen Caffee-Bereitung in den sogenannten Caffee-Filtrir-Maschinen, und sie verdankt dieser ihren Ursprung. Boullay, welcher sie zuerst auf die Bereitung der Extracte anwandte, gab ihr, als einer vermeintlich neuen Ausziehungsmethode, den Namen Methode de Deplacement, welcher im Deutschen mit Verdrängung wiedergegeben wurde. Unter diesem Namen erregte sie überall viel Aufmerksamkeit, selbst einen Prioritätstreit zwischen Robiquet und Boullay, bis man dann bald einsah, dass sie nur durch einen geringeren Grad der verdrängenden Kraft von dem Real'schen Verfahren verschieden sey, und dass sie eben deswegen, wenigstens in vielen Fällen, die Real'sche Presse nicht ersetzen könne. Um diesen wesentlichen Mangel einer zu langsamen und unvollständigen Verdrängung abzustellen, haben Boullay, Béral, Payen, Bayvel, und Kahlert Vorrichtungen ausgedacht, in welchen das Verdrängungsgefäfs zugleich mit einer Druck- oder Saugpumpe, oder mit einem Recipienten verbunden ist, der, wie vorhin angeführt wurde, durch das Gas des Lösungsmittels luftleer gemacht werden kann, so dass er wie eine Saugpumpe

---

[1]) Die Einzelnheiten der Vorrichtungen, welche Schrader, Eimbke und Wurzer vorgeschlagen haben, sind in Berlin. Jahrb. XX., 397, Schweigg. N. J. I., 90 und Trommsd. N. J. III., 3 nachzusehen.

[2]) Schweigg. J. XVI., 339 und Trommsd. J. XXV., 47.

wirkt[1]). Hünefeld[2]) hat einen Apparat beschrieben, in welchem die Lösung durch das Gas der Lösungsmittels verdrängt wird. Höchst einfach und zweckmäfsig scheint ein Apparat zu seyn, welchen Anthon[3]) vorgeschlagen hat. Derselbe setzt einen gewöhnlichen Kolben, der eine zweckmäfsige Menge von dem Lösungsmittel enthält, durch einen Kork mit dem Verdrängungsgefäfse, worin die noch nicht macerirten Vegetabilien enthalten sind, und dieses wiederum mit einem zweischenkligen Rohr in luftdichte Verbindung. Dieses Rohr reicht bis auf den Boden eines Gefäfses, welches während der Operation abgekühlt erhalten wird. Durch Erhitzung des Kolbens destillirt das Lösungsmittel durch die Vegetabilien bis in das abgekühlte Gefäfs, und verwandelt während des Durchganges die löslichen Stoffe in eine gesättigte Lösung. Da nun, wie leicht einzusehen, der Kolben am Ende nur mit dem Gas des Lösungsmittels gefüllt ist, so muss er beim Erkalten luftleer werden und in Folge davon die ganze destillirte Flüssigkeit wieder zurücksaugen, welche dabei die in den Vegetabilien gebildete Lösung durch Verdrängung vor sich her treibt. Wenn bei diesem einmaligen Durchgange noch keine gehörige Extraction stattgefunden hat, so kann man, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, das Lösungsmittel von den aufgelösten Stoffen, welche dabei in dem Kolben zurückbleiben, so oft durch die Vegetabilien destilliren und zurücksteigen lassen, bis sie völlig erschöpft sind. — Sehr ähnlich ist ein von Payen[4]) unter dem Namen Extracteur à Destillation continué beschriebener Apparat. Er besteht aus einem Kolben, auf den ein längliches Extractionsgefäfs luftdicht aufgesetzt ist, oben verschlossen mit einem Kork, in dem ein mit Kugeln versehenes Sicherheitsrohr steckt und ein zweites Rohr, welches oberhalb des Korkes umgebogen ist, so dass es am Verdrängungs-Apparate parallel hinabsteigt und durch einen Seiten-Tubus mit dem Kolben in luftdichter Verbindung steht. Ist das Verdrängungsgefäfs mit den zu extrahirenden Substanzen gefüllt, so wird es auf den mit dem Lösungsmittel: Alkohol, Aether u. s. w. etwa bis zur Hälfte gefüllten Kolben gesetzt, und dieser bis zum Sieden erhitzt. Unaufhörlich dringt dann das Gas des Lösungsmittels in dem Seitenrohr zu dem Verdrängungsgefäfse hinauf, wo es sich condensirt, die Substanzen durchdringt und mit den löslichen Theilen derselben eine Lösung bildet, welche durch das nachfolgende Gas in den Kolben hinabgedrängt wird, in diesem wieder verdunstet und das Gelöste zurücklässt. Die Extraction ist vollendet, wenn die aus dem Verdrängungsgefäfs in den Kolben hinabtröpfelnde Flüssigkeit farblos erscheint. — Auf denselben Principien beruht ein von Mohr[5]) angegebener Aether-Extractions-Apparat, welcher sich nur in der Construction und Art der Gefäfse und in einer

---

[1]) Die Verhandlungen über diese Verdrängungsmethoden sind nachzulesen in: Journ. de Pharm. 1833—1834. — Journ. d. Chim. med. 1833—1834. — Journ. de Pharm. du midi, 1836 p. 281. — Ann. der Pharmacie VII., 318. XXXI., 295. — Buchn. Repert. XXI., 110. N. R. II., 47. — Arch. d. Pharm. VII., 318. XIV., 188, XXI., 42. XXVII., 69. XXXV., 1. — Jahresb. d. pharm. Gesellsch. zu Petersb. 1836, S. 70. — Pharm. Centralbl. 1835, S. 247. 577 — 593. 1837, S. 413. —

[2]) Journ. f. prakt. Ch. IX., 28.

[3]) Buchn. Rep. XXV., 337.

[4]) Ann. de Ch. et de Phys. XIII., 59.

[5]) Dingler's Polyt. Journ. CI., 360. Mohr, Lehrbuch der pharm. Technik, S. 109.

Vorrichtung zur Abkühlung der Aetherdämpfe von jenem unterscheidet. Statt des Kolbens ist eine zweihalsige Woulf'sche Flasche gewählt. Das Extractions-Gefäfs von Weifsblech ist mit einem zweiten Blechgefäfs umgeben, um es durch kaltes Wasser kalt zu erhalten oder durch warmes zu erwärmen. Das kalte oder warme Wasser wird durch ein unten angebrachtes und bis obenhin daran hinaufsteigendes Trichterrohr hineingebracht. Den Verschluss des Verdrängungsgefäfses bildet ein kegelförmiges, tief hineinragendes Blechgefäfs, welches dasselbe wie ein Kork abschliefst und zur Condensation des Aetherdampfes mit kaltem Wasser gefüllt erhalten wird. Der Aetherdampf gelangt durch ein Seitenrohr von der erhitzten Woulf'schen Flasche oben in den zwischen dem kegelförmigen Kühlgefäfse und den Seitenwänden des Extractionsgefäfses befindlichen Raum, wo er condensirt als Flüssigkeit auf die Substanz gelangt, die löslichen Theile aufnimmt und in die Woulf'sche Flasche als Lösung zurückfliefst.

Gewiss ist, dass auf diesen Wegen der eigentliche Zweck wird erreicht werden können, aber ebenso gewiss ist es auch, dass sich nicht alle Vorrichtungen gleich gut dazu eignen. Welche die zweckmäfsigeren sind, wird man leicht aus dem Vorhergehenden folgern können, aber welche von diesen zweckmäfsigeren wiederum die zweckmäfsigste sey, ist schwer zu sagen. Es scheint, als wenn sich viele gar nicht für die Einführung in Apotheken eigneten, und dass die Zweckmäfsigkeit derer, welche dazu geeignet sind, sich auf verschiedene Fälle bezieht, d. h. dass nicht jede Vorrichtung dieser Art zur Bereitung aller Extracte gleich brauchbar ist.

Die Einwürfe, welche man gegen jene Apparate gemacht hat, betreffen theils die bedeutenden Kosten, welche durch die Anschaffung mehrerer derselben veranlasst werden, theils die Schwierigkeit, sie luftdicht zu bekommen und bei dem häufigen Gebrauch luftdicht zu erhalten, theils die Herstellung derselben für Operationen im Grofsen, theils die Langsamkeit und Unvollständigkeit, womit die Verdrängung unter gewissen Umständen geschieht. Sie soll, wenn nicht Druck dabei zu Hülfe gerufen wird, so langsam geschehen, dass man eine freiwillige Veränderung der gelösten Stoffe und, wenn Luft die Lösung berühren kann, auch deren Einfluss zu befürchten hat. Die Verdrängung soll ferner nicht so vollständig geschehen, wie man dies auf den ersten Blick glauben möchte, in Folge der Bildung von Kanälen, durch die sowohl die Luft als auch die Lösungsmittel durchgehen, ohne die ganze Lösung vor sich her zu treiben, und in Folge der Vermischung des verdrängenden Lösungsmittels mit der Lösung. Die durch Verdunstung dieser Lösungen erhaltenen Extracte sind ferner noch sehr wenig in der praktischen Arzneikunde approbirt worden, sie werden aber meistens von Denen, die sie darstellten, als vortrefflich gerühmt. Es ist auch wohl gewiss, dass sie die Bestandtheile der Pflanzen in einem mehr unveränderten Zustande enthalten und dass sie deshalb zweckmäfsiger sind. Sie enthalten ferner manche Bestandtheile nicht, wenn die Ausziehung in der Kälte geschah, wie z. B. Stärke, aber dennoch ist überall eine gröfsere Menge Extract erhalten worden, als nach den gewöhnlichen Methoden, was wohl nur darin seinen Grund haben kann, dass die Vegetabilien vollständiger erschöpft werden. Inzwischen bleibt noch zu entscheiden übrig, ob diese gröfseren Mengen auch eine gleiche oder gröfsere relative Quantität von den wirksamen Stoffen enthalten, oder ob die gröfsere Menge nur durch

Digitized by Google

Lösung unnützer Bestandtheile veranlasst wird, in welchem Fall sie unzweckmäfsiger seyn würden.

Erwägt man diese Momente, so wird man sich nicht so sehr wundern zu erfahren, dass bis jetzt erst sehr wenige Pharmakopöen, z. B. die *Pharm. Gallica* von 1837, von diesen Verdrängungsmethoden Anwendung gemacht haben. Da, wo dies nicht geschehen ist, darf auch in Apotheken kein Gebrauch davon gemacht werden. Man trifft daher in Apotheken nur selten den einen oder anderen Apparat dieser Art an; sie sind dort meistens aufser Gebrauch, oder werden zu kleineren Operationen, z. B. zur Bereitung von Tincturen und Infusionen benutzt. Aber bei wissenschaftlichen Untersuchungen von Pflanzen und deren Theilen haben mehrere davon gewiss einen grofsen Werth, und zu diesem Zweck auch vielfache Anwendung und Anerkennung gefunden. Beachtung verdienen in dieser Beziehung vor allen die, welche von Anthon, Payen und von Mohr angegeben und vorhin beschrieben sind. —

4. Die Verdunstung der Lösungen macht ebenfalls einen sehr wichtigen Theil der Extractbereitung aus. Durch zu niedrige Temperatur wird ein unnöthig langdauernder Einfluss der Wärme und der Luft veranlasst, und bei zu hoher Temperatur gehen flüchtige Körper, welche man darin zum Theil erhalten muss und kann, weg, sowie auch am Ende, wo die Lösung anfängt dick zu werden, leicht ein Anbrennen stattfindet. Gröfsere Quantitäten von Lösungen in Wasser verdunstet man gewöhnlich über freiem Feuer in offenen Kesseln, worin man sie in stetem Sieden erhält. Zur Abhaltung der Luft ist es aber zweckmäfsiger, dieses Einkochen in Destillirblasen vorzunehmen, in die man den Theil der Lösung, welcher nicht gleich davon aufgenommen wurde, nachgiefsen kann. Diese Einkochung wird dann so lange fortgesetzt, bis Abdampfschalen oder Kessel von Zinn, Glas, Porzellan oder Silber zu ihrer Aufnahme ausreichen. Durch Verdrängung erhaltene Lösungen werden darin gleich von Anfang an verdunstet, nachdem man sie, wenn sie durch das Lösungsmittel in der Kälte ausgezogen worden waren, durch einmaliges Aufkochen und Durchseihen von Albumin befreit hat. In diesen Gefäfsen geschieht das Erhitzen gelinder, so dass sie nicht sieden, entweder über freiem Feuer, oder viel zweckmäfsiger in einem sogenannten Wasserbade, oder noch besser in einem Chlorcalciumbade. In Ermangelung eines Beindorff'schen Apparates ist ein solches Bad leicht eingerichtet; es genügt, dass ein gewöhnlicher, tiefer, kupferner, mit Wasser, oder besser mit einer starken Chlorcalciumlösung etwa zu $^2/_3$ angefüllter Kessel mit einem ein wenig einspringenden Rande versehen wird, worin zum Austritt der Wasserdämpfe eine kleine Oeffnung angebracht ist, und auf dem die Schale oder der Kessel mit der Lösung ruht. Durch stetes Rühren mit einem hölzernen Spatel wird die Verdunstung befördert und, bei Anwendung von freiem Feuer, ein Anbrennen verhindert. Bei Alkohol- und Aether-Lösungen geschieht die Verdunstung immer in Destillirgefäfsen, um das Lösungsmittel wieder zu gewinnen, bis sie anfangen dick zu werden, und noch daraus ausgegossen werden können.

Um die Verdunstung noch zu verbessern und zu fördern, sind mehrere Vorschläge gemacht worden. Guillard [1]) leitet über die + 10° bis 12° warme Lösung mittelst eines Schmiedeblasebalgs

[1]) Journ. de Pharm. 1836, pag. 272.

einen starken Luftstrom (!). — Hänle[1]) erhitzt die Lösung in einer tubulirten Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage luftdicht verbunden ist, bis zu + 50° R., lässt mit Hülfe eines Gasometers Luft durch ein Rohr, welches durch den Tubulus der Retorte bis in die Lösung reicht, einströmen und verbindet aufserdem den Tubulus der Vorlage mit einem Aspirator. Auch Krafft[2]) befördert die Verdunstung durch mit einem Blasebalg hineingetriebene Luft. — Man sollte meinen, dass hierdurch gerade befördert werde, was verhindert werden muss. Mohr (am angef. Orte) hält es für zweckmäfsig, die Verdunstung, gleichwie die Zuckerraffineurs ihre Zuckerlösung einkochen, zu fractioniren, d. h. gröfsere Quantitäten in kleinere Portionen einzukochen, sie dann zu vereinigen und im Wasserbade weiter zu verdunsten. Um bei der Verdunstung die verändernde Einwirkung der Luft zu vermeiden, haben Barry[3]), Martenstein[4]), Simon[5]), Hänle (am angef. Orte.) und Forshaell[6]) Vorrichtungen vorgeschlagen, in welchen das, die verdunstende Lösung enthaltende Gefäfs mit einem anderen, kühl zu erhaltenden Gefäfse luftdicht verbunden ist, welches entweder durch eine Saugpumpe oder durch das Gas des Lösungsmittel luftleer gemacht wird, und das abdunstende Lösungsmittel aufnimmt, oder worin dasselbe mit einer helmartigen Haube bedeckt ist, so dass das Gas des wegdunstenden Lösungsmittels die Luft über der Lösung wegführen und fortwährend absperren kann. — Eigenthümlich ist Busch's[7]) Vorschlag, nach welchem man vor der Verdunstung einen grofsen Theil des Wassers durch Gefrieren aus der Lösung fortschaffen soll.

Die Verdunstung wird fortgesetzt, bis die Extracte nach dem Erkalten den Grad von Consistenz haben, welchen Pharmakopöen für die verschiedenen Extracte sehr ungleich verlangen. Bei den meisten Extracten wird eine Consistenz verlangt, die mit der eines steifen Honigs bis zu einer Pillenmasse verglichen werden kann; man nennt sie die Extractdicke oder Extractconsistenz und die Extracte in dieser Form gewöhnliche Extracte. Diese Consistenz ist immer gemeint, wenn von Extract ohne weitere Bezeichnung die Rede ist. Bei einigen Extracten wird die Consistenz eines dickflüssigen Syrups gefordert; in dieser Form nennt man sie flüssige Extracte oder Dicksäfte (*Extracta liquida s. Mellagines*). In neueren Zeiten hat man mehrere Extracte, deren Bestandtheile sehr hygroskopisch und leicht zersetzbar sind, bis zur Trockne abzudunsten vorgeschrieben, was überall nicht über freiem Feuer geschehen darf. Diese nennt man trockene Extracte (*Extracta sicca*).

Gegen das Abdunsten bis zur Trockne hat man, und vielleicht nicht ohne Grund, eingewandt, dass dabei ein Theil der wirksamen Bestandtheile zerstört werde. Inzwischen kann dieser Theil, wenn das Austrocknen mit Vorsicht geschieht, nicht viel betragen. So lange man in dieser Beziehung die leichtere Anwendbarkeit derselben in weicher oder flüssiger Form für die Receptur im Auge hat, wird man sich dagegen erklären, berücksichtigt man aber alle Momente der, oft vieljäh-

---

[1]) Buchn. Repert. II., 47.
[2]) Trommsd. N. J. IV. 255.
[3]) Brandes' Archiv, XXXV., 1.
[4]) Geiger's Magaz. XXIII., 29.
[5]) Pharm. Centralblatt, 1846, S. 107.
[6]) Pharm. Centralbl. 1832.
[7]) Archiv d. Pharm. XXXIII., 59.

Digitized by Google

rigen Aufbewahrung, so will es zweckmäfsiger scheinen, alle Extracte trocken darzustellen. Trockene Extracte können sich nicht verändern, wenn man sie, was leicht zu bewerkstelligen ist, in Gefäfsen aufbewahrt, worin sie gegen Luft und Feuchtigkeit vollkommen geschützt sind; sie müssen darin bis auf den letzten Gran bleiben, was sie einmal sind. Die im Vorhergehenden bei der Bereitung angeführte Einwirkung der Luft auf die Bestandtheile der Extracte dauert, wiewohl im ungleich geringeren Grade, in allen ihren Formen und am meisten in der weichen, noch mit einem Rest des Lösungsmittels durchtränkten Form fort, und wenn diese, wie es der leichteren Zugänglichkeit wegen in Apotheken gewöhnlich ist, in weitmündigen Gefäfsen, mit lose aufliegenden Deckeln oder mit Papier, auch Wachspapier und Blase überbunden, verwahrt werden, so sind sie dagegen nicht geschützt. Begünstigt wird dies noch dadurch, dass manche Extracte in Folge hygroskopischer Bestandtheile leicht Feuchtigkeit anziehen, und dadurch immer dünner werden, weshalb sie von Zeit zu Zeit wieder inspissirt werden müssen. Würde man auch Gefäfse einführen, worin sie gegen die Luft geschützt sind, so kann dadurch doch nicht verhindert werden, dass ihre Bestandtheile allmälig auf eigene Kosten die Veränderung erleiden, welche wir Verwesung nennen, und welche mit allen befeuchteten organischen Körpern, auch bei Abschluss der Luft, bald mehr, bald weniger rasch und zumal dann erfolgt, wenn mehrere mit einander gemengt sind, wie dies gerade bei Extracten der Fall ist. Die weichen Extracte können also nicht bleiben, was sie gleich nach der Bereitung sind. Dass eine solche Veränderung stattfindet, zeigt nicht allein die Erfahrung, welche Aerzte bei der Anwendung ungleich alter Extracte gemacht haben, sondern auch die Beschaffenheit der Extracte in ihrer ganzen Masse selbst. Wenn man sie von Zeit zu Zeit untersucht, wird man sie jedes Mal verändert finden, und nicht selten findet man dabei auch die Oberfläche theilweise oder ganz mit Schimmel, einem sehr charakteristischen Kennzeichen der stattfindenden Verwesung, bedeckt, dessen Bildung man durch Befeuchten der Oberfläche mit starkem Alkohol zu verhindern vorgeschlagen hat, was indess nur ein Palliativmittel ist. Sehr zuckerhaltige Extracte findet man zuweilen, namentlich im Sommer, in Gährung begriffen. Die durch Luft bedingte und durch Feuchtigkeit noch begünstigte Veränderung erstreckt sich zwar zunächst auf die oberen Schichten der Extractmasse, aber diese sind es gerade, welche immer zur Anwendung kommen, worauf die nächstfolgenden wieder der Veränderung ausgesetzt werden. So lange also diese weichen Formen verlangt werden, bleibt nichts Anderes übrig, als dass man sie nur in einer solchen, dem Wirkungskreise gröfserer und kleinerer Apotheken angemessenen Quantität darstellt, dass sie wenigstens innerhalb eines Jahres verbraucht sind, und dass man sie stets beaufsichtigt und so viel wie möglich gegen Verderben schützt, durch mögliche Abschliefsung von Luft und Feuchtigkeit, durch stete Entfernung von Schimmel, Verwahrung an trockenen und kühlen Orten u. s. w.

In der Pharmakodynamik theilt man die officinellen Extracte in bittere, narkotische oder giftige, und adstringirende (*Extracta amara*, *narcotica* und *adstringentia*) und diese wiederum nach der Mitwirkung anderer, nicht specifischer Bestandtheile in mehrere Unterabtheilungen. Diese Eintheilung gründet sich auf einzelne Eigenschaften, als Geschmack, und vorzüglich auf ihre Wirkungen, welche allerdings von ihren

Digitized by Google

Bestandtheilen abhängen; aber sie gründet sich darauf in einer Art, dass sie hier unberücksichtigt bleiben muss. Vertheilen wir daher noch einige Bemerkungen auf die Gruppen, welche die Extracte je nach den Lösungsmitteln bilden.

1. Wasserextracte. *Extracta aquosa.*

Die meisten officinellen Extracte sind Wasserextracte. Ihr Lösungsmittel, Wasser, veranlasst keine Kosten, und es zieht auch in den meisten Fällen die wirksamen Bestandtheile vollkommen aus. Inzwischen ist wohl nicht zu verkennen, dass es zugleich auch die meisten unnützen Bestandtheile extrahirt, namentlich solche, welche sich leicht selbst verändern und aufserdem die Veränderung anderer, stabilerer befördern, nämlich die proteïnhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, wiewohl das dahin gehörige Albumin, wenn die Extraction über + 60° geschah, gröfstentheils coagulirt und abgeschieden worden ist. Die leichtere Veränderung dieser Extracte ist eine bekannte Erfahrung. In einigen Fällen ist jedoch Wasser allein nicht im Stande, die wirksamen Bestandtheile völlig auszuziehen. Auf diese Verhältnisse gründen sich die neueren Abänderungeu, welche bei der Bereitung gewisser Extracte als zweckmäfsig erkannt und von Pharmakopöen vorgeschrieben worden sind, woraus die folgenden Modificationen derselben entspringen.

a. Kalt bereitete Extracte, *Extracta frigide parata*, werden erhalten, wenn man die durch kalte Maceration der Vegetabilien mit Wasser erhaltenen Lösungen zunächst im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, in Wasser wieder auflöst, filtrirt, wieder abdunstet, und dies so oft wiederholt, bis beim Wiederauflösen nichts Ungelöstes mehr zurückbleibt, worauf man sie im Wasserbade bis zur Extractconsistenz verdunstet. Sie enthalten gewiss nicht in allen Fällen den ganzen Gehalt der wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien, aber doch Alles das, was der Arzt anzuwenden wünscht. — An diese reihen sich die Extracte, welche in früheren Zeiten der Graf La Garaye aus allen Vegetabilien darzustellen vorschlug, und welche damals grofse Anerkennung fanden. Er nannte sie *Salia essentialia* und liefs sie so bereiten, dass durch kalte Maceration gebildete Lösungen auf glatte Porzellanteller ausgegossen und darauf in gelinder Wärme ausgetrocknet wurden, von denen sie dann in dünnen Blättchen leicht abspringen.

b. Wasser-Weingeist-Extracte, *Extracta aquoso-spirituosa*, bilden den Uebergang zu den Weingeistextracten. Die Vegetabilien werden ein paarmal mit 60procentigem Weingeist ausgezogen, und dann noch einmal mit Wasser. Der Weingeist-Auszug wird, nachdem man daraus den Weingeist abdestillirt hat, mit dem Wasserauszuge vereinigt und bis zur Extractdicke verdunstet. — Die Pharm. Boruss. lässt die Vegetabilien kochend mit Wasser extrahiren, die Lösungen bis auf ⅓ verdunsten, mit Alkohol vermischen, um daraus unnütze Körper auszufüllen, filtriren und abdunsten. Da dies in manchen Fällen wochenlange Filtrationen nöthig macht, so erklärt Mohr diese Vorschrift für eine höchst verfehlte Verbesserung, und er fragt dabei, warum man Körper erst durch Kochen lösen und dann wieder ausfällen solle? — Diese Extracte, deren Anzahl sich in neue-

ren Pharmakopöen immer mehr vergrösert hat, bilden mit Wasser eine trübe Lösung, die sich nicht klärt, ohne dass dabei etwas leicht Abscheidbares zurückbleibt.

Eine eigenthümliche Gruppe von Wasserextracten bilden die sogenannten Saftextracte oder eingedickten Säfte (*Extracta e succo parata s. Succi inspissati*), welche aus den Säften frischer Kräuter, den natürlichen Extractlösungen, bereitet werden. Streng genommen, würden hierher auch die freiwillig eingetrockneten Pflanzensäfte, wie Opium, Scammonium, Lactucarium, Asa foetida, Aloë, Mutterharz u. s. w. gehören. Aber diese Körper sind, wenn von Saftextracten die Rede ist, ausgeschlossen. Gröfstentheils werden sie von der besonders wichtigen Extractgruppe ausgemacht, welche Aerzte in Folge ihrer Wirkung narkotische oder giftige Extracte nennen, und welche ihre specifischen Wirkungen leicht zerstörbaren Pflanzenbasen verdanken, wodurch gerade ihre eigenthümliche Bereitungsweise hervorgerufen worden ist. Zunächst werden die frischen Kräuter in einem Mörser von Marmor mit einem hölzernen Pistill unter Zusatz von etwas Wasser zerstampft, so dass daraus ein Brei wird, aus dem man den Saft auspresst. Aus diesem Saft wird nun das Extract nach mancherlei Vorschriften bereitet. Eine früher allgemein befolgte Vorschrift verlangte, dass man ihn bis zum Kochen erhitzte, das dadurch coagulirende und durch Chlorophyll grün gefärbte Albumin abschied und, da man darin noch wirksame Bestandtheile annahm, dem durch Verdunstung der abgelaufenen Flüssigkeit erhaltenen Extracte wieder zusetzte und damit bis zur Consistenz eines Extractes abdunstete. Alle so erhaltenen Extracte sind bald mehr, bald weniger grün, aber in Folge des Albumins ungewöhnlich leicht dem Verderben unterworfen, so dass sie jetzt von einigen Pharmakopöen bis zur Trockne abgedunstet gefordert werden. Harbord[1]) hat ausgemittelt, dass sich das Gewicht der trockenen zu dem der feuchten = 10 : 17 verhält, wonach die Dosis leicht regulirt werden kann. Nach der Pharm. Boruss. *Edit. quinta*, wird, um das so leicht veränderliche Albumin aufser Spiel zu bringen, sowohl das Coagulum als auch das ausgepresste Kraut, worin ebenfalls noch wirksame Bestandtheile vorausgesetzt werden, gemeinschaftlich mit Weingeist extrahirt, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit dem durch Verdunstung der von dem Coagulum abgelaufenen Flüssigkeit erhaltenen Extract eingemischt, und damit bis zur Extractdicke verdunstet. So bereitete Extracte sind durch Chlorophyll grün gefärbt, enthalten aber kein Albumin, wiewohl noch viele andere unnütze Bestandtheile, als Gummi, Schleim, Salze u. s. w. Mohr (am angef. Orte.) wirft daher sowohl das Coagulum als auch das ausgepresste Kraut, in welchen beiden nach ihm nichts Wirksames enthalten ist, weg, verdunstet das von dem Coagulum abgelaufene Liquidum bis zur Syrupconsistenz, scheidet dann daraus durch Vermischung mit gleichen Theilen 85- bis 88procentigen Weingeistes die oben angeführten unnützen Bestandtheile ab, filtrirt und verdunstet bis zur Extractconsistenz. Die neueste Preufs. Pharmakopoe von 1846 giebt folgende Vorschrift: 10 Pfund frisches Kraut werden zerquetscht, der Saft ausgepresst, das Kraut noch einmal mit 1 bis 1½ Pfd. Wasser durchstofsen und wieder ausgepresst. Der ausgepresste Saft wird colirt,

[1]) Archiv d. Pharm. XXXIX., 264.

Digitized by Google

im Wasserbade bei + 50° bis + 60° C. unter stetem Umrühren bis auf 2 Pfund verdunstet, dann mit 2 Pfund Alkohol vermischt, unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt, der Rückstand ausgepresst und noch einmal mit ½ Pfd. Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und im Wasserbade bei + 50° bis + 60° unter stetem Umrühren zur Consistenz eines dickeren Extractes verdunstet. — Um genau die Temperatur von + 50° bis + 60° zu bekommen und zu unterhalten, was nicht so leicht ist, hat Forke [1]) ein als zweckmäfsig approbirtes Wasserbad empfohlen, bestehend aus 3 über einander ruhenden Kesseln, wovon der obere die zu verdunstende Flüssigkeit enthält, die beiden darunter befindlichen Wasser. Wenn das Wasser des untersten Kessels in stetem Sieden erhalten wird, so bekommt das in dem mittleren eine niedrigere Temperatur, und durch dieses die Extractflüssigkeit in dem obersten genau + 50° bis 60°. — An eine Wiedergewinnung des Alkohols nach dieser Vorschrift ist nicht zu denken, weshalb die darnach bereiteten Extracte etwas kostbar werden.

Nach den letzteren Vorschriften, namentlich nach der neuesten Preufs. Pharmakopöe, bereitete Extracte sind gewiss von den unnützen Bestandtheilen gröfstentheils befreit, so dass sie die wirksamen Bestandtheile in relativ gröfserer Menge enthalten, als nach allen anderen Vorschriften bereitete Extracte, und von Aerzten approbirt zu werden verdienen, weil sie aufserdem auch sehr haltbar und deswegen sichere Mittel sind. Einen ähnlichen Vorschlag machte schon Geiger [2]) für die Bereitung der beiden hierher gehörigen Extracte der Belladonna und des Bilsenkrautes. Verbessernde, von Pharmakopöen wenig benutzte Vorschläge haben gemacht: Astfalk [3]) Hübschmann [4]), Geiseler [5]), Brandes [6]), Schmidt [7]), Klaucke [8]), Bentley und Forshaell [9]), Scheidemandel [10]), Cerutti [11]), Burin [12]), Müller [13]), Buchholz [14]), Meurer [15]), Scanlan [16]), Winckler [17]).

2) Weingeistextracte. *Extracta spirituosa.*

Die Anzahl derjenigen Extracte, zu deren Bereitung Weingeist allein anzuwenden vorgeschrieben wird, ist sehr klein, ungeachtet derselbe gewiss in allen Fällen das zweckmäfsigste Lösungsmittel ist, weil er 1) die wirksamen Bestandtheile aller zu Extracten angewandten Pflanzen zu lösen vermag, 2) die unnützen und das Verderben der Extracte befördernden Bestandtheile, als Stärke, Gummi, proteïnhaltige Stoffe, Salze u. s. w. grofsentheils ungelöst lässt, und 3) eben deswegen die haltbarsten und wirksamsten Extracte liefert. Inzwischen ist er ein kostbares Lösungsmittel; denn wenn auch ein grofser Theil davon wieder gewonnen werden kann, so geht doch ein nicht unbedeutender Theil verloren. Man hat daher seine Anwendung bisher nur auf die Fälle beschränkt, wo Was-

---

[1]) Archiv d. Pharm. XLVII., 295.
[2]) Ann. d. Pharm. V., 48 — [3]) Pharm. Centralblatt, 1832, S. 874. 1834 S. 366 u. 601. — [4]) das. 1834 S. 659. — [5]) Arch. d. Pharm. IX., 209. — [6]) Arch. d. Pharm. XXII., 90. — [7]) Buchn. Rep. XXI., 115. — [8]) Arch. d. Pharm. XXVII., 89. — [9]) Arch. d. Pharm. XXVI., 238 und 239. — [10]) Buchn. Rep. XXXIII., 58, XXXVI., 39. — [11]) Arch. d. Pharm. LXXXIX., 47. — [12]) Pharm. Journ. and Transact. IV., 27. — [13]) Arch. d. Pharm. LXXXVII., 40. — [14]) das. XC., 33. — [15]) das. XC., 279. — [16]) Pharm. Journ. and Transact. IV., 72. — [17]) Pharm. Centralblatt, 1846, S. 505.

ser die wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien nur höchst unvollständig auszieht, namentlich, wenn diese von Harzen ausgemacht werden, und wo Wasserextracte durch ihn sehr zweckmäfsig verbessert werden können, wie dies so eben bei denselben angeführt wurde. Blofs mit Weingeist bereitete Extracte lösen sich in Wasser immer sehr unvollständig und trübe auf, oft mit Zurücklassung harziger, nicht in der Lösung zu suspendirender Massen, so dass sie nicht zu allen in der Receptur anzufertigenden Arzneien, z. B. zu Mixturen, angewandt werden können.

Von den Extracten, zu deren Ausziehung früher Aether, Aetherweingeist, Wein und Essig vorgeschlagen wurden, und welche deshalb *Extracta aetherea*, *E. spirituoso-aetherea*, *E. vinosa* und *E. acetosa* genannt wurden, sind gegenwärtig nur noch sehr wenige gebräuchlich. Im Allgemeinen gilt von ihnen dasselbe, was über die Weingeistextracte gesagt ist. Die Stelle dieser Lösungsmittel kann gewiss, wenigstens in den meisten Fällen, ebenso zweckmäfsig durch den wohlfeileren Weingeist vertreten werden.

Extracta acetosa, *E. adstringentia*, *E. aetherea*, *E. amara*, *E. aquosa*, *E. aquoso-spirituosa*, *E. calide parata*, *E. e succo parata*, *E. frigide parata*, *E. liquida*, *E. narcotica*, *E. sicca*, *E. spirituosa*, *E. spirituoso- aetherea*, *E. vinosa* s. Extract. *Wrs.*

Extractabsatz s. Extract.

Extractconsistenz und Extractdicke s. Extract.

Extractivstoff. Dieser Ausdruck entspricht mehreren, bereits erloschenen Begriffen. Beim Beginn chemischer Studien der Pflanzen erkannte man nur Gummi und Harz als lösliche Bestandtheile derselben. Darauf unterschied Boerhave einen dritten, in Wasser und in Weingeist löslichen, aber in allen Pflanzen ungleich modificirten Körper, welchen er als die Extracte bildend betrachtete und *Materia hermaphrodita* nannte. Den bitteren, in Wasser und in Weingeist löslichen Körper der Citronen nannte Scheele nachher *Materia saponacea*. Dieser Ausdruck veranlasste Hermbstädt, Buchholz u. m. A., alle die aus Pflanzen abgeschiedenen, extractförmigen Stoffe Seifenstoff zu nennen, wenn deren Lösung die Eigenschaft hatte, beim Schütteln wie eine Seifenlösung zu schäumen. Aber jetzt fingen die Pflanzen und die daraus bereiteten Extracte an, interessante und auch noch jetzt beiweitem nicht erschöpfte Fundgruben vieler, darin mit einander verbundener und gemengter Körper zu werden, und unter diesen glaubte Vauquelin einen eigenthümlichen, im Pflanzenreich allgemein verbreiteten Körper zu erkennen, welchen er Extractivstoff nannte, ohne ihn jedoch für denjenigen Bestandtheil der Pflanzen zu erklären, auf den sich deren Anwendung gründet. Er gab davon an, dass er farblos, durchsichtig, unkrystallisirbar und harzähnlich und nicht flüchtig sey, dass er sich in Wasser und in wasserhaltigem Weingeist, aber nicht in wasserfreiem Weingeist, Aether und Oelen auflöse, dass er leicht Sauerstoff aus der Luft oder, unter Vermittelung von Chlor, aus Wasser aufnehme und dabei dunkel gefärbt und unlöslich werde; so verändert nannte er ihn oxydirten Extractivstoff, und in dieser Gestalt sollte er die Absätze in den Extracten bilden. Aber wie es sich mit diesen Extractabsätzen verhält, haben wir bei den Extracten gesehen. — Bei den mit grofsem Eifer fortgesetzten Untersuchungen der Pflanzen, namentlich der in medicinische und andere Anwendung gezogenen, zeigte es sich späterhin bald, dass sie alle, aufser vielen anderen und

zum Theil allgemein verbreiteten, eigenthümliche Körper enthalten, auf die sich die Anwendung derselben gründet. In vielen Fällen gelang deren völlige Isolirung, in manchen anderen nur unvollständig, so dass die erhaltenen Educte zwar dem gröfsten Theil nach von den Körpern ausgemacht wurden, welche man suchte, aber in Folge der Begleitung kleinerer Mengen von anderen Bestandtheilen der Pflanzen noch ein Ansehen und Eigenschaften hatten, dass sie bis zu einem gewissen Grade mit einem Extract zu vergleichen waren. Diese Körper bekamen nun, da man ihre complexe Natur nicht ahnete oder nicht aufzuklären vermochte, Vauquelin's Namen Extractivstoff, oder wenn ihre Lösung beim Schütteln schäumte, Scheele's Namen Seifenstoff; daher finden wir fast überall unter den Resultaten der bis jetzt mit Pflanzen angestellten Analysen mit diesen Namen bezeichnete Stoffe. Pfaff vertheilte sie nach ihrem ungleichen Verhalten in mehrere Gruppen, indem er gummigen, harzigen, färbenden, gerbenden, herben, kratzenden, süfsen, bitteren, scharfen und narkotischen Extractivstoff unterschied. Man hat ihnen selbst Namen gegeben, die isolirten Pflanzenkörpern zukommen, und womit man nach dem jetzigen Nomenclaturprincip die Pflanzenbasen zu bezeichnen pflegt, Namen, welche eben so tadelnswürdig als irreführend sind. Alle mit Extractivstoff oder Seifenstoff bezeichneten Körper sind also Gemenge. Die Anzahl derselben, welche früher sehr grofs war, ist allmälig immer kleiner geworden, indem die Trennung in bekannte und in die gesuchten Körper, welche sämmtlich den Gruppen bekannter Pflanzenstoffe angehören, dann und wann gelang. Da wo dies noch nicht geschehen ist, steht es noch zu erwarten.

Ein eigenthümlicher Körper, der auf den Namen Extractivstoff Anspruch machen könnte, existirt mithin nicht, und soll dieser Ausdruck ferner beibehalten werden, so darf man ihn nur in seiner allgemeinsten Bedeutung gebrauchen, wo er allen isolirten Körpern entspricht, die durch Ausziehung (Extrahirung) erhalten worden sind. Demnach wäre das, was wir Extract nennen, ein Aggregat von vielen Extractivstoffen, d h. durch einerlei Lösungsmittel auflösbaren und deshalb dadurch von darin unlöslichen Stoffen abscheidbaren (oder daraus ausziehbaren) Körpern. Eine solche Anwendung des Wortes hat aber keinen Werth. *Wrs.*

Extractpresse s. Presse.

Extrahiren s. Extract.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Digitized by Google

Digitized by Google

Alphabetisches Register

zum

ersten und zweiten Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

Erster Band.

	Seite
Abäthmen	1
Abblicken, s. Blick.	
Abbrand	—
Abbrühen	—
Abdampfen, Abdunsten	—
Abdamgfgefäfse	7
Abdampföfen	8
Abgiefsen	9
Abknistern	—
Abkochen, Absieden	10
Abkühlen	—
Ablöschen	—
Abrauchen, s. Abdampfen.	
Abrazit, s. Zeagonit.	
Abschäumen	—
Abschwefeln	—
Absieden, s. Abkochen.	
Absinthin; s. Wermuthbitter.	
Absorption der Gase und Dämpfe	11
Absorption des Lichts, s. Farbe.	
Absorption der Wärme, s. Wärme, latente.	
Absprengen, s. Glassprengen.	
Absterben	65
Abstrich	66
Abtreiben	—
Abziehen	90
Acacin, s. Gummi.	
Acanor	—
Acetal (Sauerstoffäther)	—
Acetate, s. essigsaure Salze, unter Essigsäure.	
Acetometer	91
Achat (Agat)	92
Achioti, s. Orleans.	
Achirit, s. Dioptas.	
Achmit, s. Akmit.	
Acidimetrie	93
Acidität	—
Ackererde, s. Dammerde.	
Aconitin	95
Aconitsalze	—
Aconitsäure	—
Actinot, s. Strahlstein, unt. Hornblende.	
Adam	96
Adepten	96
Adipocire, s. Fettwachs.	
Adler, weifser	—
Adlerstein	—
Adouciren	—
Adstringentien	—
Adular (Mondstein)	—
Aedelit, s. Mesotyp.	
Aehrenstein (Straufsasbest)	—
Aeolipile	—
Aepfeläther	97
Aepfelsäure	—
Aepfelsaure Salze	100
Aepfelsaures Ammoniak	101
Aepfelsaurer Baryt	—
Aepfelsaures Bleioxyd	—
Aepfelsaurer Kalk	102
Saurer äpfelsaurer Kalk	—
Aepfelsaure Magnesia	—
Aepfelsaures Quecksilberoxyd	103
Aepfelsaures Silberoxyd	—
Aepfelsaures Zinkoxyd	—
Aepfelwein, s. Wein u. Gährung.	
Aequinolith	104
Aequivalent, s. Atom.	
Aerosit	—
Aeschynit	—
Aethal	—
Aether, Himmelsäther	105
Aether	—
Aetherbereitung	108
Aetherarten, zusammengesetzte, s. Aetherverbindungen.	
Aetherbildung	110
Aetherin	116
Aetherische Oele	—
Aetherol	119
Aetherol, ätherschwefelsaures	121
Aetheroxalsäure	122
Aetheroxalsaure Salze	—
Aetheroxamid	123
Aetherphosphorsäure	124
Aetherphosphorsaure Salze	125
Aetherphosphorsaurer Baryt	—
Aetherphosphorsaures Bleioxyd	126

Digitized by Google

	Seite
Aetherphosphorsaurer Kalk	126
Aetherplatinchlorid	—
Aetherplatinchlorid-Ammoniak	127
Aetherplatinchl.-Chlorammonium	—
Aetherplatinchlorid-Chlorkalium	—
Aetherschwefelsäure	128
Aetherschwefelsaure Salze	130
Aetherschwefelsaures Ammoniak	—
Aetherschwefelsaurer Baryt	131
Aetherschwefelsaures Bleioxyd	—
Aetherschwefelsaures Kali	—
Aetherschwefelsaurer Kalk	—
Aetherschwefelsaures Natron	132
Aethertheorie	—
Aetherunterschwefelsäure	137
Aetherunterschwefelsaure Salze	138
Aetherunterschwefels. Ammoniak	—
Aetherunterschwefelsaurer Baryt	—
Aetherunterschwefels. Bleioxyd	—
Aetherunterschwefelsaures Kali	140
Aetherunterschwefels. Kupferoxyd	—
Aetherunterschwefels. Silberoxyd	—
Aetherverbindungen	—
Aetherweinsäure	142
Aethionsäure	143
Aethiops alcalisatus	144
Aethiops antimonialis	—
Aethiops graphiticus	—
Aethiops martialis	—
Aethiops mineralis	—
Aethiops narcoticus	145
Aethiops per se	—
Aethiops vegetabilis	—
Aethyl	—
Aetzammoniak, s. Ammoniak, wässeriges	—
Aetzbarkeit	—
Aetzbaryt, s. Baryt.	
Aetzen	—
Aetzendes Sublimat, s. Quecksilberchlorid.	
Aetzkali, s. Kalihydrat.	
Aetzkalk, s. Kalk.	
Aetzlauge	146
Aetzlithion, s. Lithion.	
Aetznatron, s. Natron.	
Aetzstein	—
Aetzstrontian, s. Strontian.	
Affiniren	—
Affinität, s. Verwandtschaft.	
Afterkohle	148
Afterkrystalle	—
Afterschörl, s. Axinit.	
Agalmatholith	154
Agaphit, s. Türkis.	
Agaricus mineralis	155
Agaricus vegetabilis	—
Agat, s. Achat.	
Agatjaspis oder Achatjaspis, s. Jaspis.	
Agedoite	155
Aggregat	—
Aggregatform, Aggregatzustand	—
Agriculturchemie	157
Agtstein, s. Bernstein.	
Agusterde	158
Agusit, s. Beryll.	
Ahornzucker	158
Akantikon, s. Epidot.	
Akmit (Achmit)	159
Akonit, s. Aconitin.	
Akonitsäure, s. Aconitsäure.	
Alabaster	160
Alabastrites	—
Alalit, s. Diopsit unter Augit.	
Alantin	—
Alantkampfer	—
Alaun	—
Alaun, gebrannter	162
Alaun, neutraler	163
Alaun, unlöslicher	—
Alaunbeize (Rothbeize)	—
Alaunerde, künstliche, s. Thonerde.	
Alaunerde, natürliche	166
Alaunfabrikation	—
Alaunfels, s. Alaunstein.	
Alaunmehl	173
Alaunpyrophor	—
Alaunschiefer	174
Alaunspiritus	—
Alaunstein	—
Alben (Alm)	175
Albin, s. Apophyllit.	
Albit, s. Feldspath.	
Albumin (Oonin)	—
Alcarazas	176
Alchemie	—
Aldehyd	183
Aldehydammoniak	185
Aldehydharz	187
Aldehyden	188
Aldehydsäure (Lampensäure, Aethersäure)	—
Aldehydsaure Salze (Lampensaure Salze)	189
Aldehydsaurer Baryt	—
Aldehydsaures Natron	—
Alembicus	190
Alembrothsalz (Salz der Weisheit)	—
Algarothpulver	—
Alixiakampfer	191
Alizarin (Alizarine)	—
Alkahest	192
Alkalesciren	—
Alkali, Alkalien	193
Alkaligen	194
Alkalimetall	—
Alkalimeter	—
Alkalisiren, Alkalisirung	201
Alkalität, Alkalinität	—
Alkaloid	202
Alkaloimeter	—
Alkohol (Absoluter Weingeist, Aetherhydrat)	—
Alkoholat	211
Alkoholaturen	—
Alkoholometrie	212
Alkornin	265
Allagit	—
Allanit	—

	Seite
Allantoin (Allantoissäure, Amniossäure	266
Allantoische Flüssigkeit	267
Alliage, s. Legirung.	
Allochroit	—
Allophan	—
Alm, s. Alben.	
Almandin	—
Aloë	—
Aloëbitter (Aloin)	268
Aloëbitter, künstliches; Aloësäure	—
Aloëharz	—
Aloin, s. Aloëbitter.	
Alquifoux (Glasurerz)	269
Althäin, s. Asparagin.	
Althionsäure	—
Aluchi- (Alouchi-) Harz	—
Aludel (Sublimirtopf)	—
Aluminit	270
Aluminium (Alumium)	—
Aluminium-Bromid	272
Aluminium-Chlorid (Chloraluminium)	—
Aluminiumchlorid-Ammoniak	274
Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff	—
Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff	—
Alunit, s. Alaunstein.	
Amalgam (Quickbrei)	—
Amalgamation (Verquickung, Anquickung)	282
Amanitin	293
Amausit	—
Amazonenstein	—
Amblygonit	294
Ambra (Amber)	—
Amberfett, Ambreïne, Amberharz, Amberstoff	—
Amberfettsäure	—
Ameisenäther (Ameisennaphta)	295
Ameisengeist	—
Ameisennaphta, s. Ameisenäther.	
Ameisenöl	296
Ameisensäure (Amylonsäure, Pyrogensäure)	—
Ameisensaure Salze	299
Ameisensaures Ammoniak	300
Ameisensaurer Baryt	301
Ameisensaures Bleioxyd	—
Ameisensaures Ceroxydul	—
Ameisensaures Eisenoxydul	—
Ameisensaures Kadmiumoxyd	—
Ameisensaurer Kalk	—
Ameisensaures Kupferoxyd	—
Ameisensaures Manganoxydul	—
Ameisensaure Magnesia	302
Ameisensaures Natron	—
Ameisensaures Nickeloxyd	—
Ameisensaures Quecksilberoxyd	—
Ameisensaures Silberoxyd	303
Ameisensaures Strontian	—
Ameisensaure Thonerde	—
Ameisensaures Zinkoxyd	—
Ameisensaures Zinnoxyd	—
Ameisensäure. Scheidung von organischen Säuren	303
Amethyst	—
Amiant, s. Asbest.	
Amianthoid oder Strahlstein	—
Amid	304
Amidin, s. Amidon.	
Amidon	—
Amidonzucker	310
Amidongummi	—
Ammelid	311
Ammelin	312
Ammelinsalze	—
Ammoniak. (Flüchtiges Laugensalz)	313
Ammoniak. Bestimmung desselben	315
Ammoniak, flüssiges (Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist)	317
Ammoniaksalze	320
Ammoniakharz	321
Ammoniakseife, s. Seife.	
Ammoniak, Verhalten desselben gegen einige Körper	—
Ammonium	324
Amniossäure, s. Allantoin.	
Amnische Flüssigkeit	327
Amorph	—
Amphibole, s. Hornblende.	
Amphidsalze	328
Amphigen, s. Leucit.	
Amphodelit	329
Amygdalin	—
Amygdalinsäure	332
Amygdalinsaure Salze	333
Amygdalinsaurer Baryt	—
Amylonsäure	—
Amylum	334
Analcim	—
Analyse, anorganische	—
Analyse, indirecte	355
Analyse, organische	357
Analyse, thermometrische	400
Anatas	402
Anatrum	—
Anatta	—
Anbeizen	403
Anchussasäure	—
Andalusit	404
Andronia	—
Aneignung	405
Anemon	—
Anemonsäure	406
Anfrischen, s. Frischen.	
Angelicabalsam	407
Augusturin	—
Anhydrit	—
Anil, Anileira	408
Animalisation	—
Animeharz	—
Animin	409
Anion	—
Anisöl	—
Anisstearopten (Aniscamphor)	410
Ankerit	—
Anlassen	411

	Seite
Anlaufen	411
Anode	412
Anorthit (Christianit)	413
Anetto, s. Anatta.	
Anquicken, s. Amalgamation.	
Anschiefsen, s. Krystallisation.	
Ansieden	—
Antalogen	—
Anthiarin	—
Anthokyan, Blumenblau, s. Blau.	
Anthophyllit	—
Anthoxanthin, Blumengelb, s. Gelb.	
Anthracit	414
Anthracolith (Anthraconit)	—
Anthrakometer (Kohlensäuremesser)	—
Anthrazothionsäure	—
Antimiasmatisch	—
Antimon	—
Antimonasche	419
Antimon. Restimmung des	420
Antimonbromür	421
Antimonchlorür	—
Antimonchlorid	423
Antimonerze	—
Antimonfluorür	424
Antimonjodür	—
Antimonjodür-Antimonsulfür	—
Antimonige Säure	—
Antimonigsaure Salze	425
Antimonium diaphoreticum (Schweifstreibendes Spiefsglanzoxyd)	—
Antimonkermes	426
Antimonleber, s. Antimon.	
Antimonoxyd	427
Antimonoxyd-Alkalien	429
Antimonoxydsalze	430
Antimonperchlorid	—
Antimonpersulfid	431
Antimonpersulfid-Calcium	432
Antimonpersulfid-Natrium	433
Antimonpersulfid-Kalium	434
Antimonsafran	—
Antimonsäure	—
Antimonsaure Salze	435
Antimonsilber	—
Antimonsulfid	436
Antimonsulfür	—
Antimonsulfür, amorphes	437
Antimonsulfür auf nassem Wege	438
Antimonsulfürhydrat	439
Antimonsulfür, Verhalten zu Metalloxyden	—
Antimonsulfür, Verhalten zu Schwefelmetallen	446
Antimon, Verhalten vor dem Löthrohre	447
Antiphlogistisches System	—
Antiseptica, s. fäulnisswidrige Mittel.	
Anziehung, chemische, s. Verwandtschaft.	
Apatit	—
Aphlogistische Lampe	448
Aphrit (Schieferspath)	449
Aphrizit (gemeiner Schörl)	—
Aphronitum	449
Apirin	—
Aplom, s. Granat.	
Apoll's Thränen	450
Apophyllit	—
Aposepedin	—
Apothema	451
Apparat	—
Appert's Methode	452
Apyre	453
Apyrit	—
Aqua Binelli	—
Aqua fortis	455
Aquamarin	—
Aquareginae	—
Aquaregis	—
Aquila alba, mitigata, coelestis, Mercurii	456
Arabin, s. Gummi.	
Aräometer	—
Arbol-a-Brea-Harz	488
Arbor Dianae, s. Dianenbaum.	
Arbor Saturni, s. Bleibaum.	
Arcanum	489
Arendalit, s. Epidot.	
Arfvedsonit	—
Argand'sche Lampe, s. Lampe.	
Argentan, s. Neusilber.	
Argillum, s. Aluminium.	
Aricin	—
Arki, s. Arsa.	
Arktizit, s. Wernerit.	
Armenischer Stein	490
Arnicin	—
Aroma	—
Aroph Helmontii	—
Aroph Paracelsi	—
Arrak	—
Arragonit	491
Arrow root	493
Arsa	—
Arsen	494
Arsen, Bestimmung des	495
Arsenblüthe	496
Arsenbromid	—
Arsenchlorid	—
Arsenchlorid-Ammoniak	497
Arsen, Entdeckung des	—
Arsenerze	503
Arsenfluorid	—
Arsenkies	—
Arsenide	—
Arsenige Säure	504
Arsenigsaure Salze	506
Arsenigsaure Doppelsalze, s. Schweinfurter Grün und weinsteinsaure Doppelsalze.	
Arsenjodid	507
Arsenperchlorid	—
Arsenpersulfid	—
Arsenpersulfidsalze	508
Arsensäure	509
Arsensäure, antimonig- und antimonsaure	509

	Seite
Arsensaure Salze	510
Arsen, Scheidung von Antimon	511
Arsensilber	512
Arsensulfid	—
Arsensulfid, Verhalten zu alkalischen Metalloxyden	513
Arsensulfidsalze	514
Arsensulfür	—
Arsenwasserstoff	515
Arthanitin	516
Asa dulcis, s. Benzoë.	
Asa foetida	517
Asand, stinkender, s. Asa foetida.	
Asarin	—
Asarit	518
Asarumöl	519
Asbest	—
Asbolin	—
Aschblei	520
Asche	—
Aschenbad	—
Aschenzieher	—
Asche, Pflanzen-	—
Asche, vulcanische	521
Asparagin	522
Asparaginsäure	—
Asparaginsaure Salze	524
Asparamid	525
Asparagolith, s. Apatit.	
Asphalt	—
Aspirator	526
Atakamit	527
Athanor, s. Acanor.	
Athmen	—
Athmen der Pflanzen	532
Atlaserz	535
Atmosphäre	536
Atmosphärilien	570
Atome	—
Atomengewicht	572
Atomentheorie	574
Atramentstein	589
Atropasäure	—
Atropin	—
Atropinsalze	592
Attalo, s. Anatta.	
Attraction, s. Verwandtschaft.	
Aufbrausen	593
Aufgiefsen	—
Auflösen	—
Auflöslichkeit	596
Auflösung	600
Aufthaupunkt	601
Augenschwarz	—
Augenstein	602
Augit	—
Aurade	603
Aurantiin, s. Hesperidin.	
Auripigment	—
Ausdehnung	—
Ausdünstung, thierische	642
Ausfrieren	643
Auslaugen-Aussüfsen-Auswaschen	644
Aussaigern	645
Austrocknen	645
Auswittern	649
Auswurfmaterie	—
Ausziehen, s. Extrahiren.	
Automolith, s. Gahnit.	
Aventurin, s. Quarz.	
Avivage	—
Axe	—
Axinit	—
Azelainsäure	650
Azobenzoid	651
Azobenzoyl	—
Azoleinsäure	652
Azot	—
Azotane, s. Chlorstickstoff.	
Azoth	—
Azoture	—
Azulminsäure	—
Azurit, s. Lazulith.	
Azurstein, s. Lasurstein.	

B.

	Seite
Babingtonit	653
Bablah, Babulah	—
Bad	654
Badeschlamm	656
Badeschwamm	658
Baikalit	—
Baldrianäther, siehe Baldriansaures Aethyloxyd, Art. Baldriansaure Salze	—
Baldrianöl	—
Baldriansäure	659
Baldriansaures Ammoniak	—
Baldriansaures Aethyloxyd	—
Baldriansaures Amyloxyd	—
Baldriansaures Kali und Natron	—
Baldriansaurer Kalk und Baryt	—
Baldriansaures Silberoxyd	—
Baldriansaure Salze	660
Ballon	662
Balsame	—
Balsam de Mecca	—
Balsam de Tolu	663
Balsam, peruvianischer	—
Bandjaspis	665
Barbatimao	—
Baregin	—
Barilla	666
Barium	—
Bariumamalgam, s. Amalgam.	
Bariumsuperoxyd	667
Bariumbromür	668
Bariumchlorür	—
Bariumcyanür	670
Bariumeisencyanür, s. Ferrocyanbarium.	
Bariumfluorür	—
Bariumjodür	671
Bariumsulfocyanür	—
Barometer	—
Barsowit	690
Baryt	—
Baryt, Bestimmung desselben	—

	Seite
Barythydrat	691
Barytsalze	692
Barytspath	—
Barythocalcit	—
Basalt	—
Base	693
Basenbilder	—
Basen, organische	—
Basilicumöl	709
Bassora-Gummi	710
Bassorin, siehe Pflanzenschleim u. Gummi.	
Baumöl s. Olivenöl.	
Baumwolle	—
Bdellium	—
Becher-Apparate	711
Behen-od. Been-Nuss-Oel	—
Beilstein	—
Beindorff's Apparat	—
Beinglas oder Milchglas	712
Beinschwarz	—
Binwell	714
Beizen	—
Benzamid	725
Benzhydramid	727
Benzid	—
Benzidunterschwefelsäure	—
Benzil	728
Benzilsäure	729
Benzilsaure Salze	730
Benzilsaures Bleioxyd	—
Benzilsaures Kali	—
Benzilsaures Silberoxyd	—
Benzimid	—
Benzin, s. Benzol.	
Benzoë	731
Benzoëäther	—
Benzoëblumen	732
Benzoësäure	—
Benzoësalpetersäure	734
Benzoësalpetersaures Ammoniak	735
Benzoësalpetersaures Bleioxyd	—
Benzoësalpetersaures Eisenoxyd	736
Benzoësalpetersaures Kali	—
Benzoësalpetersaurer Kalk	—
Benzoësalpetersaures Kupferoxyd	—
Benzoësalpetersaures Manganoxydul	—
Benzoësalpetersaures Natron	—
Benzoësalpetersaurer Strontian	—
Benzoësalpetersaures Silberoxyd	—
Benzoësalpetersaures Zinkoxyd	—
Benzoësaure Salze	—
Benzoësaures Ammoniak	737
Benzoësaurer Baryt	—
Benzoësaure Beryllerde	—
Benzoësaures Bleioxyd	—
Benzoësaures Ceroxydul	—
Benzoësaures Eisenoxydul	—
Benzoësaures Eisenoxyd	—
Benzoësaures Kali	—
Benzoësaurer Kalk	738
Benzoësaures Kupferoxyd	—
Benzoësaures Lithion	—
Benzoësaures Manganoxydul	738
Benzoësaure Magnesia	—
Benzoësaures Natron	—
Benzoësaures Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd	—
Benzoësaure Zirkon-, Thor- u. Yttererde	—
Benzoësaures Silberoxyd	—
Benzoëschwefelsäure	—
Benzoëschwefelsaurer Baryt	739
Benzoëschwefelsaures Bleioxyd	—
Benzoëschwefelsaures Kali	—
Benzoëschwefelsaur. Silberoxyd	—
Benzoïn	—
Benzoïnamid	741
Benzol	—
Benzon	742
Benzoyl	743
Benzoylazotid	744
Benzoylbromid	—
Benzoylchlorid	—
Benzoylcyanid	745
Benzoyljodid	—
Benzoylsulfid	746
Benzoylwasserstoff (flüchtiger)	—
Benzoylwasserstoff (benzoësaurer)	748
Berberin	749
Berberitzengelb	750
Bergamottöl	—
Bergaptén	751
Bergblau	752
Bergbutter	—
Bergfleisch, -holz, -kork, -leder, -papier	—
Bergkrystall, s. Quarz.	
Bergmilch	—
Bergseife	—
Bergtheer, s. Asphalt.	
Bergnaphta s. Steinöl.	
Bergöl, s. Steinöl.	
Berlinerblau	—
Berlinerblau, basisches	755
Berlinerblau, lösliches	—
Berlinerblausäure, s. Cyanwasserstoffsäure.	
Berlinergrün	756
Bernstein	—
Bernsteincamphor, siehe Bernstein, trockene Destillation.	
Bernsteincolophonium, s. Bernstein, trockene Destillation.	
Bernsteinfirniss, s. Bernstein.	
Bernsteinöl	758
Bernsteinsäure, Bernsteinsalz	—
Bernsteinsaure Salze	760
Bernsteinsaures Ammoniak	761
Bernsteinsaures Aethyloxyd	—
Bernsteinunterschwefelsäure	762
Bernsteinunterschwefelsaure Salze	763
Bernsteinunterschwefels. Ammoniak	—
Bernsteinunterschwefels. Kali	—
Bernsteinunterschwefels. Natron	764
Bernsteinunterschwefels. Baryt	—

Digitized by Google

	Seite
Bernsteinunterschwefels. Kalk	765
Bernsteinunterschwefels. Talkerde	—
Bernsteinunterschwefels. Bleioxyd	—
Berthierit	766
Berührungs-Elektricität. s Elektricität durch Berührung.	
Beryll	—
Beryllerde	—
Berylleidehydrat	768
Beryllium	—
Beryllbromid	—
Beryllchlorid	—
Berylleisen	769
Beryllfluorid	—
Berylljodid	—
Beryllium-Kaliumfluorür	—
Berylliumsalze	—
Berzeliit	—
Beschlag	770
Beschlag (Efflorescenz)	—
Bestandtheile, ferne und nahe	—
Betulin (Birkencamphor)	771
Beudantit	—
Bezetta	—
Bezoar	—
Bezoardicum animale	772
Bibergeil	—
Bibergeilharz	—
Bibergeilcamphor, s. Castorin.	
Bibergeilöl	774
Bicolorin	—
Bienenwachs, s. Wachs.	
Bier	—
Bier, Untersuchung desselben	790
Bildstein, s. Agalmatholith.	
Bilsen, s. Hyoscyamin.	
Bimsstein	794
Binellisches Wasser, s. Aqua Bindeli.	
Birkencamphor, s. Betulin.	
Birkensaft	—
Bisam, s. Moschus.	
Bisam, künstlicher, s. Bernsteinöl.	
Bismuth, s. Wismuth.	
Bisuccinamid	—
Bitter, s. Bitterstoff	
Bitter, Welter's, s. Kohlenstickstoffsäure	
Bittererde, s. Talkerde.	
Bitterkalk	795
Bitterkeit	—
Bitterklee	796
Bittermandelöl, fettes	—
Bittermandelöl, flüchtiges, s. Benzoylwasserstoff	
Bittermandelölschwefelsäure	—
Bittermandelwasser	—
Bittersalz, s. schwefelsaure Talkerde.	
Bitterstoff	797
Bitterstoffe, künstliche	799
Bittersüfs	—
Bitterwasser	800
Bitumen, s. Erdharz.	
Blätterdurchgang	801
Blättererz, Blättertellur, Tellurblei	—
Blätterkohle oder Schieferkohle	802
Blättertellur, s. Blättererz.	
Blätterzeolith, s. Heulandit.	
Blasenoxyd, s. Cystin.	
Blasensteine, s. Harnsteine.	
Blasensäure, s. Cyanwasserstoffsäure.	
Blasenstahl, s. Cementstahl.	
Blasrohr, s. Löthrohr.	
Blattgelb	—
Blattgrün	803
Blattroth	807
Blau der Beeren, s. Blau der Blätter.	
Blau der Blätter	808
Blaubleierz	809
Blaueisenerz	—
Blaueisenstein, s. Krokydolith.	
Blausäure, s. Cyanwasserstoffsäure.	
Blauspath, s. Lazulith.	
Blaustoff, s. Cyan.	
Blei	—
Bleiamalgam, s. Amalgam.	
Bleiarbeit	812
Bleiasche	815
Bleibaum	—
Blei, Bestimmung desselben	—
Bleiblumen	—
Bleibromür	816
Bleichlorür	—
Bleichlorür-Ammoniak	818
Bleicyanür	—
Bleieisencyanid, s. Ferrydcyanblei.	
Bleieisencyanür, s. Ferrocyanblei.	
Bleierze	—
Bleiessig	819
Bleiextract, s. Bleiessig.	
Bleifluorür	820
Bleigelb syn. mit Bleioxyd.	
Bleiglätte, s. Bleioxyd.	
Bleiglanz	—
Bleiglasur	—
Bleigummi	821
Bleijodür	—
Blei-Kobaltcyanid, Blei-Kupfercyanür, Blei-Nickelcyanid etc. s. die entsprechenden Kaliumsalze.	
Bleimulm	823
Bleioxyd	—
Bleioxyd Verhalten zu starken Basen	825
Bleioxydhydrat	—
Bleioxyd-Sesquioxyd	826
Bleisaccharat, s. Zucker.	
Bleisalze	828
Bleischimmer	—
Bleischweif	—
Bleisesquioxyd	—
Bleispath, s. Weifsbleierz.	
Bleistein, s. Bleiarbeit.	
Bleisuboxyd	829
Bleisulfocyanür	—
Bleisuperoxyd	830

Digitized by Google

	Seite
Bleivitriol	831
Bleiweifs	—
Bleizucker	846
Bleichen	849
Bleichflüssigkeit, Bleichwasser	862
Bleichkalk	863
Bleichkalk, flüssiger	868
Bleichpulver, s. Bleichkalk.	
Bleichsalze	869
Bleichwasser, s. Bleichflüssigkeit.	
Blende	872
Blick, s. Abtreiben.	
Blitz	—
Blitzröhren	873
Blitzsinter, s. Blitzröhren.	
Blödit	—
Blumen, Farbe derselben, s. Blau der Blätter, Gelb der Blumen etc.	
Blumen-Blüthen	—
Blut der warmblütigen Thiere	—
Blut der Amphibien und Fische	901
Blut der Vögel	902
Blut der Menschen, Säugethiere, s. Blut der warmblütigen Thiere.	
Blutlauge s. Blutlaugensalz	
Blutlaugenkohle	—
Blutlaugensalz, flüchtiges, Blutlauge, flüchtige	903
Blutlaugensalz	—
Blutroth, Blutserum } siehe Blut der warmblütigen Thiere.	
Blutstein, s. Rotheisenstein.	
Blutwasser, s. Blut der warmblütigen Thiere.	
Bohnerz	909
Bol	910
Bologneserspath	—
Bolus, s. Bol.	
Bor, Boron	—
Boracit	912
Borax, siehe Boraxsaures Natron, saures.	
Boraxglas, s. ebendaselbst.	
Borax, roher, s. Tinkal.	
Boraxsäure	—
Boraxsäure, Verhalten derselben gegen Metalloxyde vor dem Löthrohr	918
Boraxsaure Salze (Borate)	—
Boraxsaures Ammoniak	—
Boraxsaurer Baryt, Strontian u. Kalk	919
Boraxsaures Kali, neutrales	—
Boraxsaure Magnesia	—
Neutrale boraxsaure Magnesia	—
Boraxsaure Magnesia-Kalkerde	—
Boraxsaure Metalloxyde	—
Boraxsaures Natron, saures	—
Boraxsaures Natron, neutrales	923
Boraxsaure Natron-Magnesia	—
Boraxsaure Thonerde	—
Boraxweinstein	—
Borchlorid	924
Borchlorid-Ammoniak	924
Borfluorid, Fluorboron etc.	925
Borfluorid-Ammoniak, Fluorbor-Ammoniak	—
Borfluorwasserstoffsäure	926
Borfluormetalle, Borfluorüre etc.	—
Boron, s. Bor.	
Borsäure, Boronsäure, s. Boraxsäure.	
Borsäure-Weinstein	—
Borsulfid, Schwefelbor	927
Botryogen	—
Botryolith	—
Bournonit	928
Bouteillenstein	—
Brandsäure	—
Brandschiefer	929
Branntwein	—
Braunbleierz s. Grünbleierz.	
Brauneisenstein	920
Braunit	931
Braunkalk, s. Bitterkalk.	
Braunkohle	—
Braunkohlencamphor	—
Braun-Menakerz, s. Titanit.	
Braunspath, s. Bitterkalk.	
Braunstein	933
Braunstein, piemontesischer, siehe Epidot.	
Braunsteinblende, s. Manganglanz.	
Braunsteinschaum s. Wad.	
Brechweinstein	940
Brein, s. Arbol-a-Brea-Harz.	
Breislakit	945
Bremergrün	—
Brennbarkeit	—
Brennstahl	—
Brennstoffe	—
Brennstoff, s. Phlogiston.	
Brenzöl	954
Brenzsäuren, Brenzliche Säuren	955
Breunerit, s. Magnesitspath.	
Brewsterit	957
Brochantit	958
Brod s. Brot.	
Broddbo-Tantalit, s. Tantalit.	
Brogniartit	—
Brom	—
Brom, Auffindung und Bestimmung desselben	960
Bromacetyl	961
Bromäther	962
Bromätherin, s. Elaylbromür.	
Bromäthyl	963
Bromalhydrat	964
Bromaldehydèn, s. Bromacetyl.	
Bromalkalien, s. Unterbromigsaure Salze.	
Brommonium	965
Bromamyl, Amylbromür etc.	—
Bromarsin, s. Kokodylbromür.	
Brombenzoësäure	—
Bromcyan	—
Bromcyan-Ammoniak	966
Bromhydrat	967

	Seite
Bromige Säure	967
Bromindoptén	—
Bromisatin	—
Bromjod	968
Bromkiesel	—
Bromkohlenstoff	—
Bromkohlenwasserstoff, s. Elaylbromür.	
Brommetalle	969
Bromnaphtalase u. Bromnaphtalin s. Naphtalinbromür.	
Bromoform, s. Formylbromid.	
Bromosamid, s. Salicylbromid.	
Bromphosphor	970
Bromphosphor-Ammoniak	971
Bromsäure	—
Bromsaure Salze	973
Bromsaures Ammoniak	974
Bromsaurer Baryt	—
Bromsaures Bleioxyd	975
Bromsaures Kali	—
Bromsaurer Kalk	—
Bromsaures Kupferoxyd	976
Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak	—
Bromsaures Manganoxydul	—
Bromsaures Natron	—
Bromsaures Silberoxyd	—
Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak	977
Bromsaurer Strontian	—
Bromsaure Talkerde	—
Bromsaures Zinkoxyd	—
Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak	—
Bromsalicylamid	978
Bromsalicylsäure	—
Bromsalicylsäure, Anderthalb	—
Bromschwefel	979
Bromschwefel-Antimon	—
Bromstärke	980
Bromstickstoff	—
Bromüre, s. Brommetalle.	
Brom, Verhalten desselben zu Metalloxyden	—
Bromwasser, s. Brom.	
Bromwasserstoff, s. Bromäthyl.	
Bromwasserstoffsäure	981
Bromwasserst.-Phosphorwasserstoff	983
Bromzimmetsäure	—
Bronze	—
Bronziren	985
Bronzit	—
Brookit	—
Brot	—
Brotgährung, s. Gährung.	
Bruch	987
Brucin	988
Brucin-Salze	991
Brucit, s. Chondodrit.	
Brunol-Säure	992
Buchenrinde	—
Buchholzit, s. Cyanit.	
Buchsbaumkohle	—
Bucklandit, s. Epidot.	
Buntbleierz, s. Grünbleierz.	
Buntkupfererz	993
Bustamit	—
Butter, gemeine	—
Buttermilch, s. Butter.	
Buttermilcherz	994
Buttermilchsilber, s. Buttermilcherz.	
Butterölsäure	—
Butterölsaure Salze	995
Butterölsaures Aethyloxyd	—
Butterölsaures Natron	996
Butterölsaurer Baryt	—
Butterölsaures Bleioxyd etc.	—
Buttersäure	—
Buttersäuren	—
Buttersaure Salze	998
Buttersaures Kali etc.	—
Buttersaures Aethyloxyd	—
Buttersaurer Baryt	—
Buttersaurer Kalk	—
Butyrin, Butterfett	—
Butyrum Antimonii, s. Antimon-Chlorür.	
Butyrum Stanni, s. Zinnchlorid.	
Byssolith, synom. mit Strahlstein.	

Zweiter Band.

C.

Cacao (Cacaobohne)	5
Cacaobutter	—
Cacaoroth	6
Cacholong	—
Cactin	—
Cadet's Flüssigkeit, s. Kakodyl.	
Cadmia	—
Cadmia fornacum	—
Cadmia fossilis	—
Cadmium, s. Kadmium.	
Cäment	—
Anhang zu Cäment	10
Cämentation	11
Cämentkupfer	12
Cämentstahl	13
Caffeïn	14
Caincasäure	16
Caincasaure Salze	17
Cajeputöl	—
Cakingkohle	18
Calait	—
Calcination	19
Calcium	—
Calciumamalgam, s. Amalgam.	

	Seite
Calciumbromür	20
Calciumchlorür	—
Calciumcyanür	21
Calciumeisencyanid, s. Ferridcyancalcium.	
Calciumcyanür, s. Ferrocyancalcium.	
Calciumfluorür	—
Calciumjodür	—
Calciumhyperoxyd	22
Calciumsulfocyanür	—
Calciumsulfuret	—
Calendulin	23
Caliaturholz, s. Sandelholz.	
Calisaya, China Calisaya	—
Callus	—
Calmus-öl	24
Calomel	—
Calorimeter	28
Calorimotor	34
Calstronbaryt	35
Campescheholz	—
Camphen	36
Camphene	38
Campherene	44
Camphilene	48
Camphogen	52
Camphogenschwefelsäure	—
Camphogenschwefels. Bleioxyd	—
Camphogenschwefelsaurer Baryt	—
Campho'en	53
Campholon	—
Campholsäure	—
Campholsaures Silberoxyd	54
Campholsaurer Kalk	—
Camphor, Camphora	54
Camphor von Borneo	56
Camphoröl	—
Camphor, künstlicher, s. Camphen.	
Camphorsäure-Hydrat	57
Camphorsäure, wasserfreie	58
Camphorsäure, wasserfreie, Verbindungen mit Basen	—
Camphorsäure, wasserfreie, Verhalten zu rauchender Schwefelsäure	59
Camphorsaure Salze	60
Camphorsaures Ammoniak	—
Camphorsaures Aethyloxyd	—
Camphorsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd	61
Camphors. Aethylox.-Silberoxyd	—
Camphors. Aethyloxyd, neutrales	—
Camphorsaures Silberoxyd	—
Camphorweinsäure, s. saures camphorsaures Aethyloxyd Art. camphorsaure Salze.	
Camphoryl	—
Camphron	62
Canarinit	—
Candis	—
Candit, Syn. von Spinell.	
Caneelstein, Syn. von Granat.	
Canellin	63
Cannelkohle	—
Caniramin	64
Caniraminsalze, s. Brucinsalze.	
Cantharidin	64
Canton's Phosphor	—
Caoutschen	—
Caoutschin	65
Caout-chuk	66
Caoutschuköl	71
Capacität	72
Capelle	—
Caphopicrit	73
Capillarität	—
Caprin-säure	76
Caprinsaure Salze	—
Caprinsaurer Baryt	—
Capronsäure	—
Capronsaure Salze	77
Capronsaurer Baryt	—
Capsicin	—
Caput mortuum	78
Caramel	—
Caranna	79
Carapa moluccensis	—
Carapa-Oel	—
Carapa-Rinde	—
Carapin, s. Carapa-Rinde.	
Carbamid	—
Carbenzid, s. Benzon.	
Carbyl, s. Carbylsulphat.	
Carbylschwefelsäure	80
Carbylschwefelsaurer Baryt	81
Carbylschwefelsaures Kali	82
Carbylschwefelsaures Natron	—
Carbylsulphat	—
Carbon, s. Kohlenstoff.	
Cardamomöl	83
Carduibenedictenbitter	—
Carfunkel	—
Caries, s. Knochenkrankheiten.	
Carmin	—
Carminlack	84
Carminoïd der Alkanna	85
Carneol	—
Carotin	—
Carragheen	—
Carthamin	86
Carthaminsäure	87
Carthäuserpulver	—
Carvacrol	—
Carven	—
Caryophyllin	88
Cascarillöl	89
Cascarillrinde	—
Casein	90
Cassava	94
Cassia caryophyllata	95
Cassia cinnamomea	—
Cassia fistula	—
Cassia-Oel	96
Cassius' Goldpurpur, s. Goldpurpur.	
Cassler Gelb, s. Bleichlorür.	
Castin	99
Castoreum, s. Bibergeil.	
Castoreumresinoid, s. Bibergeilharz.	
Castorin	—

	Seite
Castorinsäure	100
Castoröl, s. Bibergeilöl.	
Catechin	—
Catechu	102
Catechusäure	103
Catechugerbsäure	104
Catechugerbsaure Salze	105
Cathartin Sennesbitter)	—
Cau ticität, s. Aetzbarkeit.	
Caviar	—
Cavolinit	106
Cedernöl (krystallisirtes)	—
Ce lren	—
Cedriret	107
Cement, Cementat on u s. w. s. Cäment, Camentation u. s. w.	
Centaurin	—
Cephalot	—
Cer, s. Cerium.	
Cera di Palma	108
Cerain	—
Cerainsäure	—
Cerancephalot, s. Cephalot.	
Cerasin	109
Cerebrin	—
Cerebrinsäure	—
Cerebrol	110
Cerebrot	111
Cerin	—
Cerit	—
Cerium	—
Cerbromür	113
Cercarburet	—
Cerchlorid	—
Cerchlorür	—
Cercyanür, Cyancerium	114
Cerfluorid	—
Cerfluorür	—
Cerjodür. Jodcerium	—
Cerkieselfluorür	—
Ceroxydul	—
Ceroxydul-Oxyd	—
Ceroxydu'salze	—
Ceroxyd	115
Ceroxydhydrat	116
Ceroxydsalze	—
Cerselenit	—
Cersulfuret	—
Cerolith	—
Ceroxylin	117
Cerosin	—
Ceten	—
Cetin	118
Cetrarin	119
Cetyl	121
Cetylchlorür	—
Cetyloxydhydrat	122
Cetyloxyd-Kali	123
Cetylsäure	—
Cetylsaures Kali	124
Cetylsaures Natron	—
Cetylsaures Silberoxyd	—
Cevadin, s. Hordein.	
Ceylanit	—
Chabasit	124
Chalcedon	—
Chaerophyllin	—
Chacolith, s. Uranit.	
Calilith	—
Chamaeleon miuerale	—
Chamoisit	125
Champagner	—
Champignons	—
Charmotte	126
Chelerythrin	—
Chelidonin	127
Chelidoe nsalze	128
Chelidonsäure	129
Chel doxanthin	130
Chemie	—
Chemisch-elektrische Theorie	135
Chiastolith	140
Cherrykohle	—
Chicaroth	—
Childrenit	—
Chinagerbstoff, Chinagerbsäure	141
Chinarinde	—
Chinaroth	148
Chinasäure	149
Chinasaure Salze	150
Chinasaures Kali und Ammoniak	—
Chinasaurer Baryt	151
Chinasaurer Kalk	—
Chinasaures Bleioxyd	—
Chinasaures Kupferoxyd	—
Chinasaures Silberoxyd	—
Chinin	152
Chininsalze	159
Chlorwasserstoffsaures Chinin	—
Jodwasserstoffsaures Chinin	160
Chininei-encyanür	—
Schwefelsaures Chinin	—
Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin	161
Unterschwefelsaures Chinin	—
Phosphorsaures Chinin	—
Arseniksaures Chinin	—
Salpetersaures Chinin	—
Chlorsaures Chinin	—
Jodsaures Chinin	—
Kohlensaures Chinin	—
Oxalsaures Chinin	—
Weinsaures Chinin	—
Citronensaures Chinin	162
Essigsaures Chinin	—
Chinasaures Chinin	—
Gerbsaures Chinin	—
Chinoïdin	—
Chinoïlin	164
Chinovabitter	165
Chinovasäure	—
Chinoyl	—
Chiococcin	166
Chitin	167
Chlor	—
Chlor, Bestimmung desselben	171
Chlor, Wirkung desselben auf Aether etc.	174
Chloraceplatin	176

	Seite
Chloracetyloxyd	177
Chloracetylsäure, Chloressigsäure	—
Chloracetylsaure Salze	178
Chloracetylsaures Aethyloxyd	—
Chloracetylsaures Methyloxyd	—
Chloracetylsaures Ammoniak	179
Chloracetylsaures Kali	—
Chloracetylsaures Silberoxyd	—
Chloräther I.	—
Chloräther II.	—
Chlorätheral	182
Chlorätherid	183
Chlorätherin	—
Chlorätheroid	—
Chloräthyl	—
Chloral	184
Chloraldehyd	187
Chloraldehyden	188
Chloramilal	—
Chlorammonium	189
Chlorameisenäther	192
Chloranil	—
Chloranilam	193
Chloranilammon	—
Chloranilsäure	194
Chloranilsaures Kali	—
Chlorarsin, s. Kakodylchlorür.	
Chlorazolitmin	—
Chlorbenzid	195
Chlorbenzin, Chlorbenzol.	
Chlorbenzoëäther	—
Chlorbenzol (Chlorbenzin)	—
Chlorbenzoyl	196
Chlorbrenzschleimäther	—
Chlorbrenzschleimsäure	—
Chlorcamphen u. Chlorocamphen, s. Camphen.	
Chlorcamphoräther	197
Chlorcaoutschin	—
Chlorerythrolitmin	—
Chloressigäther	—
Chloressigsäure, Chloracetylsäure.	
Chlorétheras	—
Chlorétheres, Chlorétheris, Chlorétheros, s. Chlorétheras.	
Chlorhuminsäure	198
Chlorhelenin	—
Chlorhol'zäther	199
Chloride, s. Chlormetalle.	
Chlorkalk, s. Bleichkalk.	
Chlorhydrat	—
Chlorige Säure	—
Chlorimetrie	200
Chlorindatmit	213
Chlorindin	214
Chlorindopten	—
Chlorindopten gechlortes, s. Chlorindoptensäure, gechlorte.	
Chlorindoptensäure	—
Chlorindoptensäure, gechlorte	215
Chlorisatin	216
Chlorisatinsäure	217
Bichlorisatinsäure	—
Chlorisatinsaures Kali	—
Bichlorisatinsaures Kali	217
Chlorisatinsaures Bleioxyd	218
Chlorisatyd	—
Chlorisatydsäure	—
Bichlorisatydsäure	219
Chlorit	—
Chloritoid	—
Chloritschiefer, s. Chlorit.	
Chlorkohlenoxyd	—
Chlorkohlenoxydäther	220
Chlorkohlenoxyd-Ammoniak	221
Chlorkohlenoxyd-chlorunterschwefelige Säure	—
Chlorkohlenoxyd-Methyloxyd	222
Chlorkohlensäure	—
Chlorkohlenstoff	—
Chlorkohlenwasserstoff	224
Chlorkorkäther	225
Chlormenthen	—
Chlormetalle	—
Chlormesityl	226
Chlormethyl, s. Methylchlorür.	
Chlormethylas	227
Chlornaphtalas	—
Chlornaphtalase, salzsaures	—
Chlornaphtalese	—
Chlornaphtalese, salzsaures	228
Chlornaphtalid	—
Chlornaphtalinsäure	229
Chlornaphtalise	—
Chlornaphtalose	—
Chlorocinnose	230
Chlorönanthäther	—
Chlorönanthsäure	231
Chloroform, s. Formylchlorid	
Chloromelan, syn. mit Cronstedtit.	
Chlorometrie, s. Chlorimetrie.	
Chloropal	—
Chlorophacit	—
Chlorophenyl	—
Chlorophyll	—
Chlororcein	—
Chlorosamid, s. Chlorsalicylamid.	
Chloroxaläther	—
Chloroxamethan	233
Chloroxalsäure	—
Chloroxycarbonäther, s. Chlorkohlenoxydäther.	
Chloroxyd, s chlorige Säure.	
Chloroxydul	—
Chlorphenessäure	234
Chlorphenissäure	—
Chlorphenussäure	235
Chlorräucherung	—
Chlorsalicylamid	236
Chlorsalicyl, doppelt	237
Chlorsalicylsäure	—
Chlorsalicylsaure Salze	238
Chlorsaliretin	—
Chlorsäure	239
Chlorsaure Salze	240
Chlorsaures Ammoniak	—
Chlorsaurer Baryt	241
Chlorsaures Bleioxyd	—

Digitized by Google

	Seite
Chlorsaures Eisenoxyd	241
Chlorsaures Kali	—
Chlorsaurer Kalk	242
Chlorsaures Kupferoxyd	—
Chlorsaure Magnesia	—
Chlorsaures Natron	—
Chlorsaures Quecksilberoxydul	—
Chlorsaures Quecksilberoxyd	—
Chlorsaures Silberoxyd	—
Chlorsaures Zinkoxyd	243
Chlorschwefel	—
Chlorschwefeläther	244
Chlorschwefelsäure	—
Chlorspiroyl, s. Chlorsalicyl etc.	
Chlorstickstoff	245
Chlorür, s. Chlormetalle.	
Chlorvalerisinsäure	246
Chlorvalerosinsäure	247
Chlorwachs	248
Chlorwasser	—
Chlorwasserstoffäther, s. Chloräthyl.	
Chlorwasserstoffsäure	249
Chlorweinsäure	253
Chloryl	254
Chlorzimmetsäure	—
Chocolade	—
Cholansäure	255
Choleinsäure	256
Choleinsaures Natron	257
Choleinsaures Bleioxyd	—
Choleinsaures Kali	—
Choleins. Kalk, Baryt u. Strontian	—
Choleinsaures Silberoxyd	—
Cholesterin	259
Cholesterinsäure	260
Cholinsäure	—
Choloidinsäure	261
Cholsäure	—
Chondrin	263
Chondrodrit	264
Chonikrit	—
Chrom	—
Chrom, Bestimmung desselben	266
Chromalaun	268
Chrombromür	—
Chromchloride	—
Chromeisenstein	269
Chromerze	—
Chromfluoride	270
Chromgelb, s. chromsaures Bleioxyd.	
Chromgrün, s. Chromoxyd und Chromsaures Bleioxyd	
Chromjodid	271
Chromjodür	—
Chromocker	—
Chromocyan	—
Chromocyankalium	—
Chromoxyd	272
Chromoxydsalze	273
Chromroth, s. Chroms. Bleioxyd und Chroms. Quecksilberoxyd.	
Chromsäure	275
Chromsäure, Verbindungen mit Chloriden	276
Chromsaures Chlorkalium	277
Chromsaures Chromchlorid etc.	—
Chromsaures Chromjodid	278
Chromsaure Salze	—
Chromsaures Ammoniak	—
Chromsaurer Baryt	—
Chromsaure Beryllerde etc.	279
Chromsaures Thonerdekali	—
Chromsaures Bleioxyd	—
Chromsaures Ceroxydul	280
Chromsaures Chromoxyd	—
Chromsaures Eisenoxyd	281
Chromsaures Kali	—
Chromsaurer Kalk	282
Chromsaures Kobaltoxyd	—
Chromsaures Kupferoxyd	—
Chromsaures Lithion	—
Chromsaures Manganoxydul	—
Chromsaure Magnesia	—
Chromsaures Molybdänoxyd	—
Chromsaures Natron	—
Chromsaures Nickeloxyd	—
Chromsaures Quecksilberoxyd	—
Chromsaures Quecksilberoxydul	—
Chromsaures Silberoxyd	283
Chroms. Silberoxyd-Ammoniak	—
Chromsaures Vanadinoxyd	—
Chromsaures Wismuthoxyd etc.	—
Chromstahl	—
Chromstickstoff	—
Chromsulfuret	284
Chromsuperchlorid, s. Chromsaures Chromchlorid.	
Chromsuperoxyd, s. Chromsaures Chromoxyd.	
Chrom, Verhalt. v. Löthrohr und geg. Reag., s. Bestimmung desselben.	
Chromüle	284
Chryophor	285
Chrysamminsäure	—
Chrysamminsaure Salze	286
Chrysamminsaures Kali	287
Chrysamminsaurer Baryt	—
Chrysamminsaures Bleioxyd	—
Chrysanilsäure	—
Chrysén	288
Chrysoberyll	289
Chrysolepinsäure	290
Chrysolepinsaure Salze	292
Chrysolepinsaures Kali	—
Chrysolith, syn. mit Olivin.	
Chrysopras	—
Chyaziksäure	—
Chylus und Chymus	—
Cider	295
Cicutin	—
Cimolin	—
Cinchonin	—
Cinchoninsalze	296
Chlorwasserstoffsaures Cinchonin, basisches	—
Platinchlorid-Doppelsalz	—
Jodwasserstoffsaures Cinchonin	297

	Seite
Schwefelsaures Cinchonin	297
Unterschwefelsaures Cinchonin	—
Phosphorsaures Cinchonin	—
Arseniksaures Cinchonin	—
Salpetersaures Cinchonin	—
Chlorsaures Cinchonin	—
Jodsaures Cinchonin	—
Kohlensaures Cinchonin	—
Oxalsaures Cinchonin	298
Weinsaures Cinchonin	—
Essigsaures Cinchonin	—
Chinasaures Cinchonin	—
Gerbsaures Cinchonin	—
Cinin	—
Cinnamëin	—
Cinnamen	299
Cinnamol	—
Cinnamomin, s. Cinnamol.	
Cinnamyl	—
Cinnamyläther	300
Cinnamylchlorür	—
Cinnamylsäure	301
Cinnamylsaure Salze	302
Cinnamylwasserstoff	—
Circularpolarisation, Kreispolarisation	—
Circulation	310
Cissampelin, s. Pelosin.	
Citraconsäure	—
Citraconsaure Salze	311
Citraconsaur. Ammoniak, saures	—
Citraconsaures Aethyloxyd	—
Citraconsaurer Baryt	—
Citraconsaurer Strontian	312
Citraconsaurer Kalk	—
Citraconsaure Talkerde, saure	—
Citraconsaures Bleioxyd	—
Citraconsaures Nickeloxyd	—
Citraconsaures Silberoxyd	—
Citren, Citrilen	313
Citribicsäure	—
Citribicsäure, s. Itaconsäure und Citribicsäure.	
Citrin	—
Citronöl	—
Citronöl-Camphor, s. Camphen.	
Citronsäure	314
Citronsäure, Verhalten in der Wärme	316
Citronsäureäther, s. Citronsaure Salze.	
Citronsaure Salze	318
Citronsaures Ammoniak	319
Citronsaures Aethyloxyd	—
Citronsaures Methyloxyd	320
Citronsaures Kali	—
Citronsaures Natron	—
Citronsaurer Baryt	—
Citronsaurer Kalk	—
Citronsaures Eisenoxydul	321
Citronsaures Zinkoxyd	—
Citronsaures Bleioxyd	—
Citronsaures Kupferoxyd	322
Citronsaures Silberoxyd	—
Citronsaures Antimonoxydkali	—
Citronyl	—
Clarificiren, s. Klären.	

	Seite
Clematis flammula	322
Clevelandit, s. Albit.	
Cluthalith	—
Coagulum	—
Coaks, s. Brennstoff.	
Cobalt, s. Kobalt.	
Coccogninsäure	323
Cocculin, s. Pikrotoxin.	
Coccusroth	—
Cochenille	—
Cocin, s. Cocosnussbutter.	
Cocinsäure	—
Cocinsaures Silberoxyd	324
Cocinsaures Aethyloxyd	—
Cocosnussbutter	325
Cocostalgsäure, s. Cocinsäure.	
Codeïn	—
Coelestin	327
Cölner Gelb	—
Coerulin	—
Coerulinschwefelsäure und Coerulinunterschwefelsäure	—
Coffeïn, s. Caffeïn.	
Cognac	—
Cohäsion	328
Cohobation	330
Colchicin	—
Colcothar, s. Caput. mortuum.	
Coliren	331
Colla piscium, s. Hausenblase.	
Collector der Elektricität	332
Colletiin	—
Collyrit, s Kollyrit.	
Colocynthin, Coloquinthenbitter	—
Colophen, Colophilen, s. Camphen.	
Colophonsäure	—
Colophon	333
Colophonit	335
Colophonsäure, s Colophon, Pinin und Sylvinsäure.	
Coloquinthenbitter, s. Colocynthin.	
Colostrum	—
Columbin, Columbobitter	—
Columbit, syn. mit Tantalit.	
Columbium	336
Columbobitter, s. Columbin.	
Compressibilität, s. Elasticität.	
Comptonit, syn. mit Thomsonit.	
Concentriren	—
Concretionen, thierische	337
Condensation, s. Dampf.	
Condensator der Elektricität	354
Conductor	356
Coniin	—
Coniinsalze	358
Chlorwasserstoffsaures Coniin	359
Platin-Doppelsalz	—
Salpetersaures Coniin	—
Weinsaures Coniin	—
Essigsaures Coniin	—
Coniinsäure	—
Contact-Elektricität, s. Contact-Theorie und Elektricität durch Berührung.	

Digitized by Google

	Seite
Contact-Theorie	360
Convolvulin	361
Copaivabalsam	—
Copaivabalsamöl	363
Copaivaharz	364
Copaivasäure, s. Copaivaharz.	
Copaivén, s. Copaivyl u. Camphen.	
Copaivilen, s. Camphen.	
Copaivyl, salzsaures	—
Copal	365
Copalfirniss	367
Coprolithen	368
Cordierit	—
Corianderöl	—
Coriarin	—
Cornin	369
Cornus florida	—
Corticin	—
Corund	370
Corydalin	—
Cotunnit	371
Coumarin	—
Courbarilöl	372
Couzeranit	—
Cremor tartari, s. Weinsteinrahm.	
Cremor tartari solubilis, s. Borax-weinstein.	
Cremser Weifs, s. Bleiweifs.	
Crichtonit	—
Croconsäure, s. Krokonsäure.	
Crocus Antimonii, s. Antimonsafran.	
Crocus Martis, s. Eisensafran.	
Crocus Metallorum, s. Metallsafran.	
Cronstedtit	—
Crotonin	—
Crotonsäure	373
Crotonsaure Salze	—
Cryolith, s. Kryolith.	
Cubeben	—
Cubebén, s. Camphen.	
Cubebencamphor, s. Cubebenöl.	
Cubebenöl	—
Cubebin	374
Cuboit u. Cuboicit, syn. mit Analcim.	
Cudbear	—
Culilabanöl	—
Cumarin, s. Coumarin.	
Cumén	375
Cumenschwefelsäure	—
Cuminol	—
Cuminsäure, Cumylsäure	377
Cuminsaure Salze	378
Cuminsaures Aethyloxyd	—
Cuminsaures Ammoniak	—
Cuminsaurer Baryt	—
Cuminsaures Kali	—
Cuminsaures Silberoxyd	—
Cumyl, Cumyle	379
Cumylbromür, Bromcuminol	—
Cumylchlorür, Chlorcuminol	—
Cumylsäure und Cumylwasserstoff, s. Cuminsäure und Cuminol.	
Curarin	380
Curcumin, Curcumagelb	—
Cusconin, Cusco-Cinchonin	381
Cusparin	—
Cyamelid	382
Cyan	—
Cyan, quantitative Bestimmung	386
Cyan-Argen, -Arsin, s. Kakodyl-cyanid.	
Cyan-Benzoyl, -Formyl und -Methyl, s. Benzoylcyanid.	
Cyanamid	387
Cyanammonium	—
Cyanäther, s. Cyanursäure.	
Cyanäthyl, Aethylcyanür	388
Cyanbromid, Bromcyan	—
Cyanchlorid	389
Cyanige Säure	391
Cyanit	—
Cyanjodid, Jodcyan	—
Cyanmetalle, Cyanüre etc.	392
Cyanmethyl, s. Methylcyanür.	
Cyannaphta, Cyanwasserstoffäther, s. Cyanäthyl.	
Cyanoil	394
Cyanoform, syn. mit Formylcyanid.	
Cyanphosphor	—
Cyansäure	—
Cyansaure Salze	396
Cyansaures Ammoniumoxyd	—
Cyansaurer Baryt	397
Cyansaures Bleioxyd	—
Cyansaures Kali	—
Cyansaures Silberoxyd	398
Cyan-Schwefelwasserstoff	—
Cyanstickstoff	400
Cyansulfid etc., s. Schwefelcyan-wasserstoff.	
Cyanurin	—
Cyanursäure	401
Cyanursaure Salze	402
Cyanursaures Aethyloxyd	403
Cyanursaures Methyloxyd	—
Cyanursaures Ammoniumoxyd	—
Cyanursaurer Baryt	—
Cyanursaures Bleioxyd	404
Cyanursaures Kali	—
Cyanursaures Kupferoxyd	—
Cyanursaures Silberoxyd	—
Cyanwasserstoff-Benzil, s. Benzil.	
Cyanwassserstoffsäure, Hydrocyan-säure, Blausäure	405
Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, officinelle oder medicinische	408
Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, Entdeckung und quantitative Bestimmung derselben	413
Cyanylsäure	414
Cyclamin, syn. mit Arthanitin.	
Cymen	—
Cymenschwefelsäure	415
Cymophan, syn. mit Chrysoberyll.	
Cynapin	—
Cyprin	—
Cystin	—
Cystisin	416

Seite

D.

Dadyl 417
Dagged . . . . . —
Daguerreotyp, s. Lichtbilder.
Dahlienöl . . . . . —
Dahlienfarbstoff . . . . . —
Dahlin . . . . . —
Dalleiochin, s. Thaleiochin.
Damascener Stahl . . . . . —
Damasciren 418
Dammarharz . . . . . —
Dammasin, s. Dammarharz.
Dammerde 419
Dampf 427
Dampfbildung 428
Gebundene Wärme der Dämpfe 430
Spannkraft der Dämpfe . . . 432
Spannkraft des Wasserdampfes 437
Spannkraft des Dampfes wässeriger Lösungen 443
Höchste Spannkraft des Dampfes anderer Flüssigkeiten . . 445
Spannkraft der mit Gasen vermischten Dämpfe 451
Dichtigkeit der Dämpfe . . . 454
Dichtigkeitsbestimmungen . . 472
Dampfbad, s. Bad.
Dampfel 496
Dampfkugel, s. Aeolipile.
Daphnin . . . . . —
Dapiche . . . . . —
Darmsaft . . . . . —
Darmsteine, s. Concretionen.
Darren I 497
Darren II. . . . . —
Darrmalz . . . . . —
Dassipifs . . . . . —
Datiscagelb . . . . . —
Datiscin 498
Datolith . . . . . —
Datteln, Dactyli . . . . . —
Datura Stramonium 499
Daturasäure . . . . . —
Daturin . . . . . —
Daturinsalze 500
Daucus Carota . . . . . —
Davidsonit 501
Davyn . . . . . —
Davy's Sicherheitslampe 502
Davyt 504
Decantiren, s. Abgiefsen.
Decken des Zuckers . . . . . —
Dechsel 505
Decksyrup . . . . . —
Decoct, s. Abkochen.
Decoctenpresse . . . . . —
Decolorimeter . . . . . —
Decomponiren 506
Decrepitiren, s. Abknistern.
Degummiren 507
Deflagrator, s. Calorimotor.
Dehnbarkeit 508
Dekahexyl 513

Seite

Deliquesciren 514
Delphinfett 515
Delphinin . . . . . —
Delphinium staphis agria . . . 517
Delphinöl . . . . . —
Delphinsäure . . . . . —
Delphinsaure Salze 518
Delphinsaures Ammoniak . . . —
Delphinsaurer Baryt . . . . . —
Delphinsaures Bleioxyd . . . —
Delphinsaure Eisenoxydul . . 519
Delphinsaures Kali . . . . . —
Delphinsaurer Kalk . . . . . —
Delphinsaures Natron . . . . —
Delphinsaurer Strontian . . . —
De Luc'sche Säule, s. Elektrische Säule.
Delvauxit . . . . . —
Demantspath, s. Corund.
Dendriten . . . . . —
Dephlegmiren 520
Dephlogistisiren . . . . . —
Deplacirungsmethode . . . . . —
Dermatin . . . . . —
Descroizille's Alkalimeter, s. Alkalimeter.
Desinfection . . . . . —
Säuren und Salzbilder als Desinfectionsbilder 523
Desmin, s. Stilbit.
Desoxydiren 526
Desrosne'scher Apparat . . . . —
Destillation . . . . . —
Destisllation, trockene . . . . . —
Destillation stickstofffreier Körper 555
Destillation stickstoffhalt. Körper 558
Destillatons-Apparate, s. Destillatioin.
Destillationsproducte thier. Körper, s. Destillation, trockene.
Detonation 566
Deul, s. Frischen.
Deutoxyd 566
Deweylit . . . . . —
Dextrin . . . . . —
Dextrinsyrup 568
Diabetes . . . . . —
Diachylonpflaster, s. Emplastrum.
Diadochit 573
Diallag, s. Augit.
Dialursäure . . . . . —
Dialursaures Ammoniak . . . —
Dialursaures Kali 574
Dialursaurer Baryt . . . . . —
Diamant 575
Diamantbord, Diamantstaub . . 582
Diamantspath, syn. mit Corund.
Diana . . . . . —
Dianenbaum . . . . . —
Diaspor . . . . . —
Diastas 583
Diatherman 584
Diathermansie . . . . . —
Dichroismus . . . . . —
Dichroit, syn. mit Cordierit.

Digitized by Google

Seite

Dichtigkeit 585
Dictamnus albus . . . . . —
Didymium . . . . . —
Differential-Thermometer . . . 586
Diffusion . . . . . —
Diffusi n von Gasen 587
Diffusion von Flüssigkeiten . . 596
Digeriren 602
Digestivsalz, syn. mit Chlorkalium.
Digestor . . . . . —
Digitalin 603
Digitalis purpurea . . . . . —
Dillöl . . . . . —
Dimorphie . . . . . —
Dinte, schwarze, zum Schreiben . 609
Dinte, unzerstörbare . . . . —
Dinte, rothe 610
Dinte, blaue . . . . . —
Dinte, grüne 611
Dinte, sympathetische . . . . —
Zeichendinte für Wäsche . . —
Copirdinte 612
Braconnot's Dinte . . . . . —
Dinte zum Bezeichnen kupferner und silberner Gefäfse . . —
Lithographische Dinte . . . —
Autographische Dinte 613
Diopsit, s. Augit.
Dioptas . . . . . —
Diorit . . . . . —
Dioritporphyr 614
Diosma . . . . . —
Diosma crenata . . . . . —
Diploit . . . . . —
Dippels Oel . . . . . —
Disthen, s. Cyanit.
Ditetryl, s. Kohlenwasserstoff.
Docimacie 615
Dolerit . . . . . —
Dolomit . . . . . —
Donium 616
Donnerkeile, Donnersteine . . . —
Doppelsalze . . . . . —
Doppelspath . . . . . —
Dornstein, Dornenstein . . . . —
Dostenöl, cretisches . . . . . —
Dostenöl, gemeines 617
Dotter, s. Ei.
Drachenblut . . . . . —
Dracin u. Draconin, s. Drachenblut.
Dragonsäure, s. Esdragonsäure.
Dreelith 618
Drehwage . . . . . —
Drillingssalze (Tripelsalze) . . . 619
Druckerschwärze . . . . . —
Drupacin 620
Drymis Winteri . . . . . —
Ductilität, s. Dehnbarkeit.
Dumasin . . . . . —
Dünger . . . . . —
Dunst, s. Dampf.
Dunstkreis, Dampfkugel, s. Atmosphäre.
Duplicator der Elektricität . . . 639

Seite

Durchseihen, s. Coliren.
Durchsichtigkeit 640
Dysluit 641
Dyslysin, s. Galle.
Dysodyl, s. Bergfleisch.

E.

Eau de Javelle, s. Bleichflüssigkeit.
Eau de Luce, s. Bernsteinöl.
Ebenholz 641
Eblanin, Eblanit, Pyroxanthin . . —
Ebur ustum nigrum, s. Beinschwarz.
Ecclegma 642
Echiniten . . . . . —
Eckebergit, s. Scapolith.
Edelsteine 643
Edelsteine, künstliche . . . . —
Edingtonit 645
Educt . . . . . —
Edulcoriren, s. Aussüfsen.
Edwardsit . . . . . —
Effervesciren, s. Aufbrausen.
Effloresciren, s. Auswittern oder Beschlag.
Ehlit . . . . . —
Ei . . . . . —
Eibischwurzel 649
Eibischwurzelschleim . . . . —
Eichel 650
Eichengerbsäure, s. Gerbsäure.
Eichengerbstoff, s. Gerbstoff.
Eichenholz 651
Eidotter, s. Eigelb.
Eieröl 652
Eierschale . . . . . —
Eigelb oder Eidotter 653
Einäschern . . . . . —
Einbalsamiren 654
Einbrennen 656
Eindampfen, Eindicken, Einengen, Einmachen, s. Abdampfen.
Einmachen . . . . . —
Einmaischen 660
Einpöckeln, s. Einsalzen . . . —
Einsalzen . . . . . —
Einsaugung, s. Absorption.
Eintrocknen, s. Abdampfen.
Einweichen, s. Auflösen.
Eis 662
Eiscalorimeter, s. Calorimeter.
Eisen. Eigenschaften 665
Reines Eisen . . . . . —
Stabeisen 666
Roheisen 679
Stahl 685
Vergleichender Ueberblick über die chemische Constitution des Stabeisens, Stahls und Roheisens 694
Eisen. Gewinnung 695
Roheisen . . . . . —
Stabeisen 727
Stahl 745
Eisen, Bestimmung desselben . . 756

Digitized by Google

Seite

Eisen, Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen des Eisens 760
Eisenalaun, s. schwefelsaures Eisenoxyd.
Eisenamalgam, s. Amalgam.
Eisenapatit, s. Triphyllin.
Eisenäther . . . . . —
Eisenbaum 761
Eisenbeizen . . . . . —
Eisenblau 767
Eisenblausäure, s. Ferrocyanwasserstoffsäure.
Eisenblech . . . . . —
Eisenblüthe . . . . . —
Eisenbromid . . . . . —
Eisenbromür . . . . . —
Eisenchlorid 768
Eisenchloriddoppelsalze 770
Eisenchlorür . . . . . —
Eisencyanid 771
Eisencyanür 772
Eisencyanür-Cyanid . . . . . —
Eisenerde, blaue, s. Eisenblau.
Eisenerze . . . . . —
Eisenextract 773
Eisenfluorid . . . . . —
Eisenfluorür . . . . . —
Eisenglanz 774
Eisenglimmer . . . . . —
Eisenjodid . . . . . —
Eisenjodür . . . . . —
Eisenkies, s. Schwefelkies.
Eisenkiesel 775
Eisenkitt . . . . . —
Eisenkugeln, s. Eisenweinstein.
Eisenlegirungen 776
Eisenmohr, s. Eisenoxydul-Oxyd
Eisenniere, s. Adlerstein.
Eisenöl, s. Eisenchlorid.
Eisenocher . . . . . —
Eisenmulm (Eisenmohr) 777
Eisen-Nickelkies . . . . . —
Eisenoxyd . . . . . —
Eisenoxyd-Kali, blausaures, s. Ferridcyankalium.
Eisenoxyd-Kali, blausaures, Doppelsalze, s. Ferridcyankalium-Doppelverbindungen.
Eisenoxydhydrat 778
Eisenoxydsalze 789
Eisenoxydul 781
Eisenoxyduloxyd . . . . . —
Eisenoxyduloxydsalze 783
Eisenoxydulsalze 784
Eisenoxydul-Ammoniak, blausaures, s. Ferrocyan-Ammonium.
Eisenoxydul-Kali, blausaures, s. Blutlaugensalz.
Eisenpecherz 785
Eisenresin, s. Humboldtit.
Eisenrost, s. Eisenoxydhydrat.
Eisensafran, s. Eisenoxyd.
Eisensalmiak . . . . . —

Seite

Eisensand 786
Eisensau . . . . . —
Eisensaure 787
Eisenschaum 788
Eisenschlacke 789
Eisenseife 790
Eisensinter, s. Eisenpecherz.
Eisenstein . . . . . —
Eisensteinmark . . . . . —
Eisensulfocyanid . . . . . —
Eisensulfocyanür . . . . . —
Eisensulfuret 791
Eisenbisulfuret, Eisenpersulfuret 792
Eisentinctur, gemeine 793
Eisenvitriol . . . . . —
Eisenwässer 796
Eisenweinstein . . . . . —
Eisessig, s Essigsäure.
Eisöl, s. Schwefelsäure, wasserfreie.
Eiter 797
Eiweifs und Eiweifsstoff, s. Albumin, Art. Blut.
Eläolith 799
Eleopten 800
Elaën 801
Elaidin . . . . . —
Elaidinsäure 802
Elaidinsaure Salze 803
Elaidinsaures Aethyloxyd . . —
Elaidinsaurer Baryt . . . . —
Elaidinsaures Bleioxyd . . . —
Elaidinsaures Glyceryloxyd, s. Elaidin.
Elaidinsaures Natron . . . . —
Elaidinsaures Silberoxyd . . 804
Elain, Elainsäure, s. Olein und Oelsäure.
Elasticität . . . . . —
Elasticität der Gase . . . . —
Elasticität der Flüssigkeiten . . 805
Elasticität starrer Körper . . 809
Elaterin 811
Elaterium . . . . . —
Elayl, s. Kohlenwasserstoff
Elayl-Bromür, -Chlorür, -Jodür, s. Kohlenwasserstoff.
Elaylverbindungen, s. Kohlenwasserstoffgase.
Elecampin, s. Inulin.
Electrum 812
Electuarium . . . . . —
Eleencephol . . . . . —
Elektricität . . . . . —
Gesetze der elektrischen Anziehung und Abstofsung . . 822
Gleichgewichtsgesetze der freien Elektricität 825
Gesetze der Elektricitätserzeugung durch Reiben 832
Elektricitätserzeugung bei der Berührung ungleichartiger Stoffe 834
Elektricität durch Berührung, s. Elektricität.

	Seite
Elektricität durch Reibung, s. Elektricität.	
Elektricität, galvanische, s. Galvanismus.	
Elektricität, Volta'sche, s. Elektricität durch Berührung.	
Elektrische Batterie, s. elektrische Flasche.	
Elektrisches Licht	850
Elektrische Pistole	852
Elektrische Kette	853
Elektrische Flasche	—
Elektrische Säule	858
Elektrischer Strom	—
Elektrische Spannungsreihe, s. Elektricität.	
Elektrisirmaschine	—
Elektro-chemische Theorie	862
Elektrodynamik	863
Elektrolyse	—
Elektrolyt, s. Anion.	
Elektromagnetismus	—
Elektrometer	864
Elektrometer, Volta's	866
Elektromotor	—
Elektromotorische Kraft	—
Elektropositiv, } s. elektro-chemi-	
Elektronegativ, } sche Theorie.	
Elektrophor	867
Elektroskop	871
Elemente	875
Elemi	877
Elemin	878
Elemiöl	—
Elephantenläuse	879
Elfenbein	—
Elfenbeingelb	—
Elfenbein, schwarzgebranntes, s. Beinschwarz.	
Elfenbein, vegetabilisches	—
Elixir	—
Elixivatio, Auslaugung	881
Ellagsäure	882
Ellagsaure Salze	884
Ellagsaures Kali	885
Ellagsaures Natron	—
Ellagsaures Ammoniumoxyd	—
Ellagsaure Baryterde	—
Ellagsaure Kalkerde	886
Ellagsaures Eisenoxydoxydul	—
Ellagsaures Bleioxyd	—
Email	—
Emailliren	887
Embrithit	891
Emetin	—
Emetinsalze	892
Emmonit	893
Emplastra, Pflaster	—
Empyreuma	915
Emulsin	—
Emulsinsäure	917
Emulsion	918
Enallochrom	920
Enchondrom	—

	Seite
Endosmose	920
Englisch-Blau, s. Fayenceblau.	
Englisch-Gelb, siehe Bleichlorür, Bd. I, S. 818.	
Englisch Pflaster, s Emplastra.	
Englisch Roth, s. Caput mortuum, S. 78 und Bd. I, S. 172.	
Englisch Salz, syn. mit Bittersalz.	
Entbindungs-Apparat, s. Gasentwickelungs-Apparat.	
Entenfett, s. Fette, feste thierische.	
Entfärben	948
Entfuseln	949
Entomaderm	952
Enzian, Enzianbitter, s. Gentiana, Gentianin.	
Epidermis	952
Epidermose	953
Epidot	—
Epigenie, s. Afterkrystalle.	
Epistilbit	954
Eprouvette	955
Epsomer Salz, syn mit Bittersalz, s. schwefelsaure Talkerde.	
Equisetsäure, Alconitsäure	—
Equisetsaure Salze	958
Equisetsaures Aethyloxyd, Equisetsäure-Aether	—
Equisetsaures Ammoniak, neutrales	—
Equisetsaurer Baryt	—
Equisetsaures Bleioxyd	959
Equisetsaures Kali	—
Equisetsaure Kalkerde	—
Equisetsaures Kupferoxyd	—
Equisetsaures Natron	—
Equisetsaures Quecksilberoxyd	—
Equisetsaures Silberoxyd	—
Equisetsaure Talkerde	—
Equisetum	—
Erbium, Erbin	960
Erbsen	961
Erbsenstroh	962
Erde gelbe	—
Erde, japanische	—
Erden	—
Erdharz, s. Retinit.	
Erdkobalt	963
Erdkohle, s. Braunkohle.	
Erdmandeln	964
Erdmetalle	—
Erdnussöl	965
Erdpech, s. Asphalt, Thl. I. S. 525.	
Erdrauchsäure, s. Fumarsäure.	
Erdwachs, s. Ozokerit.	
Eremit	—
Ergotin	—
Erinit	—
Erlan	966
Erlanger Blau, syn. mit Berliner Blau.	
Erstarren	—
Erstarrungspunkt	—
Erucin	—

Digitized by Google

Seite

Erythreïn, s. Erythrinsäure.
Erythrin, s. Erythrinsäure.
Erythrinbitter . . . . . —
Erythrinroth, s. Erythrinsäure.
Erythrinsäure, Erythrin 968
Erythrodanum, s. Krapp.
Erythrogen . . . . . —
Erythroleïn, s. Lackmus.
Erythroleïnsäure, s. Orseille.
Erythrolitmin, s. Lackmus.
Erythrophyll, s. Blattroth, Thl. I. S. 808.
Erythroprotid 973
Erythroretin . . . . . —
Erythrylin, s. Erythrinsäure.
Erytrarsin, s. Kakodylchlorür.
Erze . . . . . —
Eschel, s. Smalte.
Eschscholzia californica 974
Esdragonöl 975
Esdragonsäure, Dragonsäure . . —
Nitrodragonasinsäure 977
Nitrodragonesinsäure . . . . —
Chlorodragonesinsäure . . . 978
Bromodragonesinsäure . . . —
Nitrochlorodragonesinsäure . . —
Nitrobromodragonesinsäure . . —
Esenbeckin 979
Essence d'Orient . . . . . —
Essenz . . . . . —
Essig, s. Essigfabrikation.
Essig, destillirter, s. Essigsäure.
Essigaal, s. Essigfabrikation.
Essigäther . . . . . —
Essigbilder, s. Essigfabrikation.
Essigfabrikation 982
Essiggährung, s. Essigfabrikation.
Essiggeist 1018
Essiglampe, s. Essigsäure.
Essigmutter, s. Essigfabrikation.
Essignaphta, s. Essigäther.
Essigsalz, s. Essigfabrikation.
Essigsäure 1022
Essigsaure Salze 1030
Essigsaures Aethyloxyd, s. Essigäther.
Essigsaures Ammoniumoxyd, neutrales 1032
Essigsaures Antimonoxyd . . —
Essigsaurer Baryt . . . . . —
Essigsaure Beryllerde . . . . —
Essigsaures Bleioxyd 1033
Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsaures Bleioxyd . —
Einbasisches oder halb-essigsaures Bleioxyd . . . . —
Zweifach-basisches oder drittel-essigsaures Bleioxyd 1034
Fünffach-basisches oder sechstel-essigsaures Bleioxyd . —
Essigsaures Ceroxydul 1035
Essigsaures Chromoxyd . . . . —
Essigsaures Eisenoxydul . . . —
Essigsaures Eisenoxyd, neutrales —

Seite

Essigsaures Kadmiumoxyd . . 1036
Essigsaures Kali, neutrales . . —
Zweifach-essigsaures Kali . . —
Essigsaure Kalkerde 1037
Essigsaures Kobaltoxyd . . . —
Essigsaures Kupferoxyd, neutrales . . . . . —
Halb-basisches oder zwei-drittel-essigsaures Kupferoxyd 1038
Essigsaures Kupferoxydul . . 1039
Essigsaures Lithion . . . . —
Essigsaures Manganoxydul . . 1040
Essigsaures Natron . . . . —
Essigsaures Nickeloxyd . . . —
Essigsaures Platinoxydul . . —
Essigsaures Quecksilberoxydul —
Essigsaures Queeksilberoxyd . —
Essigsaures Rhodiumoxyd . . 1041
Essigsaures Silberoxyd . . . —
Essigsaure Strontianerde . . —
Essigsaure Talkerde . . . . —
Essigsaure Thonerde . . . . —
Essigsaure Thorerde . . . . —
Essigsaures Uranoxydul . . . 1042
Essigsaures Uranoxyd . . . —
Essigsaure Yttererde 1043
Essigsaures Zinkoxyd . . . —
Essigsaures Zinnoxydul . . . —
Essigsaures Zinnoxyd . . . . —
Essigsaure Zirkonerde . . . —
Essigschwefelsäure (Schwefelessigsäure, Sulfessigsäure) . —
Essigschwefelsaure Salze . . . 1044
Essigschwefelsaurer Baryt . . —
Essigschwefelsaures Bleioxyd . 1045
Essigschwefelsaures Kali . . —
Essigschwefelsaures Silberoxyd —
Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd . . . . . —
Essigspiritus, s. Essiggeist.
Euchlorine 1046
Euchroit 1047
Euchron, s. Euchronsäure.
Euchronsäure . . . . . —
Euchronsaure Salze 1049
Euchronsaures Ammoniak, saures s. S. 1048.
Euchronsaure Baryterde . . —
Euchronsaures Bleioxyd . . . —
Euchronsaures Silberoxyd . . —
Eudialyt 1050
Eudiometer, Eudiometrie . . . —
Eugenin 1074
Eukairit . . . . . —
Euklas . . . . . —
Eupatorin 1075
Euphorbiasäure . . . . . —
Euphorbin, Euphorbiin, s. Euphorbium.
Euphorbium 1076
Euphotid 1077
Eupion . . . . . —
Euxanthinsäure 1078
Euxanthinsaure Talkerde . . 1079
Chloreuxanthinsäure . . . . —

	Seite
Bromeuxanthinsäure	1079
Nitroeuxanthinsäure	1080
Kokkinonsäure	—
Hamathionsäure	1081
Euxanthon	—
Porphyrinsäure	1082
Oxyporphyrinsäure	—
Euxenit	1083
Evacuiren, s. Luftpumpe.	
Evaporiren, syn. mit Abdampfen.	
Evonymin	—
Excremente	1084
Excremente des Foetus, vergl. Meconium.	
Excremente der Vögel, vergl. Harn und Guano.	
Excrete	1086
Exosmose, s. Diffusion und Endosmose.	
Expansion, s. Ausdehnung.	
Expansivvermögen, Expansibilität.	
Exsiccator	—
Extract	—
Wasserextracte	1103
Weingeistextracte	1105
Extractabsatz, s. Extract.	
Extractconsistenz u. Extractdicke, s. Extract.	
Extractivstoff	1106
Extractpresse, s. Presse.	
Extrahiren, s. Extract.	

Digitized by Google

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

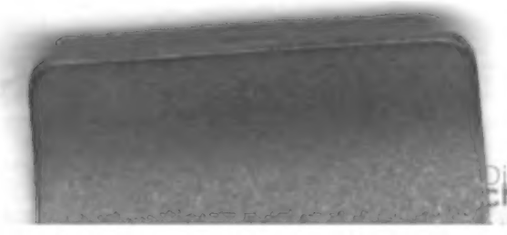
Artikel in dem ersten und zweiten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

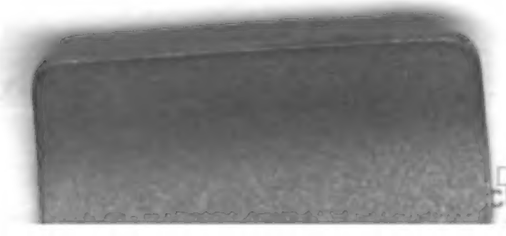
Dr. Beringer in Göttingen	bezeichnet:	*Br.*
Professor Dr. Bolley in Aarau	»	*B—y.*
Professor Dr. Buff in Gieſsen	»	*B.*
Professor Dr. Erdmann in Leipzig	»	*L. E.*
Dr. Ettling in Gieſsen	»	*E.*
Dr. Frerichs in Göttingen	»	*F.*
Professor Dr. W. Hofmann in London	»	*H.*
Professor Dr. Knapp in Gieſsen	»	*K.* u. *Kn.*).*
Dr. H. Kolbe in Braunschweig	»	*H. K.*
Professor Dr. von Liebig in Gieſsen	»	*L.* u. *J. L.*
Dr. M. Moldenhauer in Darmstadt	»	*M.*
Professor Dr. Müller in Freiberg	»	*J. M.*
Dr. Oehler in Aarau	»	*O—r.*
Medicinalrath Dr. Otto in Braunschweig	»	*O.*
Professor Dr. Poggendorff in Berlin	»	*P.*
Professor Dr. Rammelsberg in Berlin	»	*R.*
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	*Th. S.*
Dr. Schiel in Heidelberg	»	*Sl.*
Professor Dr. Schnedermann in Chemnitz	»	*Schn.*
Dr. Schödler in Worms	»	*S.*
Dr. Staedeler in Göttingen	»	*Str.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Professor Dr. Vogel in Gieſsen	»	*Vl.*
Dr. Wiggers in Göttingen	»	*Wrs.*
Professor Dr. Will in Gieſsen	»	*Wl.*
Hofrath Dr. Wöhler in Göttingen	»	*W.* u. *Wr.*

---

*) Kn. in der siebenten Lieferung des zweiten Bandes.

Digitized by Google


Digitized by Google


Digitized by Google